Etude de la réactivité et l'efficacité de rétention des éléments traces métalliques dans les stations d'épuration de Bordeaux et leurs apports métalliques dans les eaux de la section Garonnaise de l'estuaire de la Gironde

Victoria Deycard

université de BORDEAUX

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES

SPÉCIALITÉ : GÉOCHIMIE ET ÉCOTOXICOLOGIE

Par Mme Victoria Nicole DEYCARD

Etude de la réactivité et l'efficacité de rétention des éléments traces métalliques dans les stations d'épuration de Bordeaux et leurs apports métalliques dans les eaux de la section Garonnaise de l'estuaire de la Gironde.

Sous la direction de : M. Gérard BLANC,
(co-directeur : M. Jörg SCHÄFER)

Soutenue le 23 janvier 2015

Membres du jury :

M. FRANCESCHI, Michel	HDR- Maître de conférences	Rapporteur
Mme. GROSBOIS, Cécile	Professeur	Rapporteur
Mme. PROBST, Anne	HDR-Chercheur	Examinateur
M. LITRICO, Xavier	Docteur	Examinateur
M. VENTURA, Alexandre	Ingénieur	Invité
M. ETCHEBER, Henri	Chercheur	Invité

Etude de la réactivité et l'efficacité de rétention des éléments traces métalliques dans les stations d'épuration de Bordeaux et leurs apports métalliques dans les eaux de la section Garonnaise de l'estuaire de la Gironde.

Résumé : Cette thèse s'intègre dans l'axe 3 du programme « ETIAGE » qui a associé pendant quatre ans (2010-2014) la Lyonnaise des Eaux, la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB), l'AEAG, et le FEDER, région Aquitaine avec l'université de Bordeaux, le CNRS et IRSTEA. L'objectif de l'axe 3 était de documenter les apports métalliques du bassin versant de la CUB aux eaux de la section garonnaise de l'estuaire de la Gironde. Ce vaste estuaire européen est l'un des plus turbides au monde, avec en période d'étiage la présence devant Bordeaux d'une zone de turbidité maximum (ZTM, >1 $g.L^{-1}$ de MES en surface) qui transporte des particules estuariennes et des éléments traces potentiellement toxiques. Les travaux de cette thèse se sont focalisés sur les apports métalliques via le fonctionnement des deux principales stations d'épuration (STEP) de la CUB. De ce fait, l'objectif de cette recherche est d'analyser en détail les concentrations, les flux et la réactivité de huit contaminants métalliques définis comme prioritaires par l'Union Européenne Cr, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, As, et le contaminant émergent Ag, des STEP de la CUB. Les taux d'abattement calculés sont importants, de l'ordre de 80 % pour la majorité des métaux, essentiellement lors de l'étape de décantation. Malgré cette efficacité, les apports en éléments traces métalliques (ETM) urbains via les STEP pendant les épisodes orageux et dans des situations de faible débit peuvent augmenter les concentrations et les flux dans l'estuaire fluvial de la Gironde et ainsi avoir des conséquences sur la qualité des eaux estuariennes. Les concentrations en Ag sont supérieures aux concentrations normales de bruit de fond dans l'estuaire fluvial de la Gironde, faisant de Ag un excellent traceur urbain. Le traitement dans les STEP concentre les ETM dans les boues extraites dont les concentrations métalliques restent en-deçà des normes d'épandage. Toutefois, les concentrations en éléments traces peuvent être de 15 (Ag) à 30 (Cu) fois supérieures aux concentrations naturelles du bruit de fond en raison du fort enrichissement des boues en Hg, Ag, Cr, Cu et Zn. De plus, environ 70 % des éléments traces Cd, Ag, Pb, Cu, et Zn contenus dans ces boues sont potentiellement biodisponibles et peuvent avoir un impact néfaste à court et long terme sur les environnements récepteurs. En raison de l'augmentation prévisible de la démographie des villes côtières, les résultats de cette étude participent à l'élaboration de nouveaux concepts et outils (récupération, recyclage, valorisation) pour améliorer quantitativement et qualitativement les rejets urbains solides et liquides.

Mots clés : pollution côtière, stations d'épuration, contamination estuarienne en métal trace, éléments traces métalliques urbains, flux métalliques, eaux usées, estuaire de la Gironde

The reactivity and retention of trace elements in sewage treatment plants of Bordeaux and trace metal inputs into the waters of the Garonne section of the Gironde estuary during low river discharge.

Abstract : This study is a part of the third axis of the « ETIAGE » project, a four year collaboration (2010-2014) between the Lyonnaise des Eaux, the Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB), AEAG, and FEDER, Aquitaine region with the University of Bordeaux, CNRS and IRSTEA. The axis 3 objectives were to document the trace metal inputs from the CUB watershed into the waters of the Garonne section of the Gironde estuary. The Gironde Estuary is one of the largest macrotidal and highly turbid estuaries in Western Europe characterized by the presence of a strong maximum turbidity zone (MTZ) with high suspended particulate matter (SPM) concentrations (>1 $g.L^{-1}$ in surface water) transporting estuarine particles and potentially hazardous trace elements. This study has focused on the trace metal inputs from the two main wastewater treatment plants (WWTP) of the CUB. The objective of this research was therefore to study in detail the daily concentrations, fluxes, and dynamics of 8 EU priority contaminants Cr, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb Zn, As, and the emerging contaminant Ag from the WWTPs in the CUB. The calculated removal rates are significant, around 80 % for the majority of metals, mainly as a result of the decantation phase. Despite this high removal efficiency, during periods of heavy rainstorms and low river discharges, the urban metal inputs via the WWTPs may still significantly increase metal concentrations and fluxes in the fluvial Gironde Estuary impacting water quality. In addition, the WWTP fluxes and concentrations of Ag exceeded common background concentrations in the Gironde fluvial estuary, making it an interesting urban tracer. The treatment within the WWTPs concentrates the trace metals in the sludge, yet, metal concentrations remained below legal norms for agricultural use. However, the analysis of WWTP sludge revealed that trace element concentrations are 15 (Ag) and 30 (Cu) times higher than natural background concentrations with high enrichment of Hg, Ag, Cr, Cu and Zn with over 70 % of Cd, Ag, Pb, Cu, and Zn being potentially bioavailable. Therefore, with increasing urban pressure on environmental quality, these results support the need for the development of efficient water quality monitoring tools.

Keywords : Coastal pollution, estuary metal contamination, urban trace elements, fluxes, wastewater, Gironde Estuary

Transferts Géochimiques des Métaux à l'interface continent océan (TGM), Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC)-UMR CNRS 5805
Allée Geoffroy Saint-Hilaire - CS 50023 - 33615 PESSAC CEDEX FRANCE

Acknowledgements – Remerciements

Foremost, it gives me great pleasure in acknowledging the support and help of my two supervisors, **Professor Gérard Blanc** and **Professor Jörg Schäfer**.

Gérard Blanc has been my guiding beacon throughout my years of doctoral research. I am truly thankful for his steadfast integrity and selfless dedication to my development as a researcher. I honestly cannot think of a better supervisor to have. Without a doubt, Gérard's voice will continue to guide me long after the termination of my Ph.D with wise advice including, but not limited to, "dans la science, on ne lâche rien!". Merci, Gérard, it was a pleasure working with you. And you were right when you said "à la fin de la thèse, tu ne seras plus la même", and thanks to you, I now have the skills to move forward in the adventure of never having problems, only solutions.

Jörg Schäfer has proven to be a great mentor from whom I have learned the vital skill of disciplined critical thinking. His forensic scrutiny of my technical writing has been invaluable. He has always found the time to propose consistently excellent improvements to which I owe a great debt of gratitude. Thanks also Jörg for reminding me every day that "bullshit" must never occur, and if it does, under no circumstances are we allowed to make excuses for it.

Therefore I express my deepest thanks to both **Gérard Blanc** and **Jörg Schäfer.** Their patience, encouragement, and immense knowledge were key motivations throughout my Ph.D. I am forever grateful for my inclusion in their research team.

I would also like to thank my two reporters **Cécile Grosbois** and **Michel Fransceschi** for accepting to evaluate this research, more importantly for spending their vacation doing so. I equally thank the following examiners and invited members of my defense jury: **Anne Probst**, **Alexander Ventura**, **Henri Etcheber**, and **Xavier Litrico**.

It is with immense gratitude that I acknowledge the support and help of my colleague, mentor, and friend **Jérôme C.J. Petit** with whom I share the credit of this work. You have always provided me the priceless opportunity to exchange freely ideas regarding this Ph.D, ideas that were then transformed into scientific validation through publication. Your advice and hands-on help with the graphical presentation of data, extrapolation and synthesis of ideas from an extremely large data-set, and the publication process (writing and responding) was an essential part of this Ph.D. Thanks Jérôme for everything.

I would like to also acknowledge **Alexandra Coynel** for offering thorough and excellent feedback throughout my Ph.D and for whom I owe the unique opportunity of working with the TGM research team.

I wish to thank **Henri Etcheber** for his thorough advice regarding all matters surrounding the production of this Ph.D and for whom I also owe the opportunity of being a part of the ETIAGE project. I also acknowledge and thank Henri for helping with the production of additional dissolved carbon data for the 2013 dataset.

Thank you to all the members of the TGM team including **Cécile Bossy**, **Lionel "Parle Français!" Dutruch**, and, **Laureline Gorse**. You have all been a real pleasure to work with. Thank you **Cécile** for helping me whenever needed, especially calibrating the ICP-MS machine when it decided to act "wonky" and also for being lovely company during our Decazeville vacations, opps, sampling excursions. Thank you **Lionel** for your patience. Whenever "J'ai une question" you always have "peut-être une réponse". In addition, you give the term "whistle while you work" a whole new meaning. Thanks sincerely **Lionel** for your guidance on all analytical procedures and equipment use in the lab and especially thanks for your help using the GC-ICP-MS. A special thanks to **Laureline** whose help with the carbon work in this Ph.D. was invaluable. Thanks for always offering your time and assistance. You are an asset to any lab you are a part of and I am fortunate to have worked with you.

A special mention to **Laurent Lanceleur** whose keen advice during the first half of my Ph.D. proved to be useful until the last line was written. Thank you for always sharing freely your research ideas as well as data files pertinent to the discussion of this Ph.D. In addition, thank you for your time showing me how to manage and understand my datasets, especially during the end of your own Ph.D. where time was a limited resource. I had to finish my own manuscript to truly appreciate the value of your help during that period.

I cannot find words to express my gratitude to **Mélina Abdou,** who helped proof-read a large majority of my manuscript in French and English and whose positive moral support and friendship during the hardest times were indispensable. Thanks so much **Mélina**, you're going to make an amazing academic.

I consider it an honor to have worked closely next to **Kahina Kessaci**. It has been a growing adventure sharing an office with Kahina for 3 years and I have learned a lot through our many exchanges. Keep up the momentum my doctoral sister, it is the final stretch. In addition, I owe thanks to **Aurélie Lanoux** (thanks for your help in the field and sharing your figures and carbon data), **Yohana Stupar** (thanks for being a friend inside and outside the lab and for showing me how to use the DMA), **Aurélie Larrose** (thanks for your help during the end of your own Ph.D.), **Lisa Bethke** (thanks for your hard work acquiring the winter 2011 dataset), **Emanuela Piga** (your moral encouragement and friendship have been god sent this final year) and last, but never least, **Jessica Villanueva** (thanks for always being there to talk and reminding me to always smile, you are a true blessing to those around). Additional thanks to **Stéphane Kervella** for your help on my presentation during the ISOBAY conference which I used throughout the years, **Eric Maneux** for

your valued contribution to the ETIAGE project (updating my online publications hehe) and valuable advice, **Dominique Poirier** for your assistance with the dissolved carbon analysis, friendly smile and continous encouragement, **Hervé Derriennic** for useful field and lab assistance and **Hubert Wennekes** for dealing with my capricious computer "EPOC 23" who passed sadly during the final months of this work. Thank you "EPOC 23", you will not be missed. I also thank all of the patient administrative assistants (specifically **Brigitte Bordes)** for their kind assistance in those matters. Thanks to all the interns and master students who worked with the TGM team. I enjoyed working next to all of you. Additional thanks to all the other doctoral students who have made this research journey feel a little less lonely.

My gratitude is extended to **Alexandre Ventura (SGAC/Lyonnaise des Eaux), Xavier Litrico (LyRE),** as well as, **Mélodie Chambolle (LyRE), Mélina Lamouroux (Agence de l'Eau Adour Garonne), Elodie Bouchon (CUB), Philippe Bourgogne, Sandrine Pelloux (SGAC/Lyonnaise des Eaux), Virginie Blasco (SGAC/Lyonnaise des Eaux), Didier Marliac (SGAC/Lyonnaise des Eaux), Emmanuel Cottin (SGAC/Lyonnaise des Eaux) and everyone at ADERA.** All of your hard work towards the realization of this project is greatly appreciated and has made this research possible.

Finally, I owe a debt of gratitude to my family. Thank you **Muriel** and **Christian Deycard** for all of your support, including transportation during sample collection in the summer of 2011.

Thank you to my mother and father, **Pietrina** and **Nicholas Termini**. Your support emotionally and financially throughout my studies and the support of my decision to pursue a Ph.D are only a small example of the endless love you have provided for myself, my brother, and all of our spouses and children. Thanks Mom for giving me a positive role model and installing in me a strong work ethic and the importance of education. Thanks Dad for helping me live the expression, "Quitters never win and winners never quit!".

Thank you to my husband and love of my life **Frédéric Deycard** who worked by my side day and night on the French part of this manuscript, and after all of my mood swings, I'm still grateful to find you right there by my side. You have gone above and beyond for me and our family every day, and without your amazing mentorship, love, and companionship, this work would not have been possible, literally! And one day, I will get you that Ferrari I promised (life-sized might be difficult, but difficult never stopped either of us).

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet ETIAGE (Etude Intégrée de l'effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne) cordonné par H. ETCHEBER, P. GONTHIER, et M. LEPAGE. Elle a bénéficié du soutien financier (bourse de thèse, fonctionnement, soutien logistique) de la Lyonnaise des Eaux, de la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB), de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) et d'une aide de la préfecture de la Région Aquitaine (FEDER). Cette thèse résulte d'une étroite collaboration entre la Lyonnaise de Eaux, l'Université de Bordeaux et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).

LISTE DES ABBREVIATIONS

BTW	Biological Treated Water
CO	Carbone Organique
COD	Carbone Organique Dissous
COP	Carbone Organique Particulaire
CUB	Communauté Urbaine de Bordeaux
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO_5	Demande Biologique en Oxygène
DOC	Dissolved Organic Carbon
DW	Decanted Water
EB	Eau Brute
EW	Effluent Water
EC	Eau Centrifugée
ED	Eau Décantée
EDgDs	Eau Dégraissée Dessablée
ERG	Eau Rejetée dans la Garonne
ETB	Eau Traitée Biologique
EH	Equivalent-Habitant
ETM	Eléments Traces Métalliques
F	flux
ICP-MS	inductively coupled plasma- mass spectrometry
IW	Influent Water
MES	Matière En Suspension
MO	Matière Organique
MTZ	Maximum Turbidity Zone
OC	Organic Carbon
OM	Organic Matter
PCP	Personal Care Products
POC	Particulate Organic Carbon
Q	débit
SEQ	Système d'Evaluation de la Qualité de l'eau
SPM	Suspended Particulate Matter
STEP	STation d'EPuration
ZTM	Zone de Turbidité Maximum
WWTP	Wastewater Treatment Plant
WWTP 'CH'	Wastewater Treatment Plant Clos de Hilde
WWTP 'LF'	Wastewater Treatment Plant Louis Fargue
(élément)$_D$	(élément) dissous
(élément)$_P$	(élément) particulaire
(élément)$_T$	(élément) total

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE 1 : ELEMENTS TRACES METALLIQUES (ETM). COMPORTEMENTS NATURELS ET IMPACTS ANTHROPIQUES

INTRODUCTION 10

PARTIE I. CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DES ETM 14
I.1. CYCLE ET SOURCES DES ETM DANS L'ENVIRONNEMENT 14
I.2. QUANTIFICATION DES FLUX DE MASSE DES ETM 17
I.3. SPECIATION CHIMIQUE DES ETM ET FRACTIONNEMENT 18
I.4. MOBILITE ET PROCESSUS DE TRANSFORMATION DES ETM 21
I.5. PARTAGE ENTRE LA PHASE PARTICULAIRE ET DISSOUTE 24
I.6. EFFET DE LA SALINITE 24
I.7. ROLES DE LA TURBIDITE ET DE LA MATIERE ORGANIQUE 25

PARTIE II. ETM ETUDIES: SOURCES ET TOXICITE 26
II.1. L'ARGENT (AG) 28
II.2. L'ARSENIC (AS) 29
II.3. LE CADMIUM (CD) 29
II.4. LE CHROME (CR) 30
II.5. LE CUIVRE (CU) 30
II.6. LE MERCURE (HG) 30
II.7. LE NICKEL (NI) 31
II.8. LE PLOMB (PB) 31
II.9. LE ZINC (ZN) 31

PARTIE III. LES ETM DANS LES EAUX USEES URBAINES 33
III.1. LES SOURCES DE POLLUTION 33
III.2. CONCENTRATIONS EN ETM DANS LES EAUX USEES URBAINES 38
III.3. FLUX DE MASSE DES ETM DANS LES EAUX USEES URBAINES 41

CONCLUSION 42

CHAPITRE 2 : ZONES D'ETUDES

INTRODUCTION 44

PARTIE I. LA CUB ET SON SYSTEME D'ASSAINISSEMENT 45
I.1. LE RESEAU DE COLLECTE 45
I.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX USEES 47
I.3. NOTION DE L' « EQUIVALENT-HABITANT » 48
I.4. LES STATIONS D'EPURATION DE LA CUB. 50
I.5. STATION D'EPURATION LOUIS FARGUE 51
I.6. STATION D'EPURATION CLOS DE HILDE 56
I.7. TRAITEMENT DE BOUES 59

PARTIE II. L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE 61
II.1. GENERALITES 61
II.2. DYNAMIQUE DES PARTICULES 64
II.3. SOURCES NATURELLES ET ANTHROPIQUES DES ETM DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE 66
II.4. FLUX DES ETM A L'ENTREE DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE 67
II.5. SPECIATION ET REACTIVITE DES ETM DANS L'ESTUAIRE FLUVIAL 69

CONCLUSION 73

CHAPITRE 3 : CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS, TECHNIQUES ET METHODES ANALYTIQUES DANS LES MILIEUX URBAINS ET NATURELS ETUDIES

INTRODUCTION 76

PARTIE I. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE ET CONDITIONNEMENT 76
I.1. CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE DE L'EAU DES STATIONS D'EPURATION 76
I.2. ECHANTILLONNAGE ET CONDITIONNEMENT DE L'EAU DES STATIONS D'EPURATION 83
I.3. MODE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN MATIERE EN SUSPENSION (MES) 88
I.4. CONCENTRATIONS EN ETM PARTICULAIRES DE L'EAU DES STATIONS D'EPURATION 89
I.5. ECHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT DES BOUES ET DES SABLES DES STATIONS D'EPURATION 90
I.6. EXTRACTIONS SELECTIVES ET TOTALES DES ETM 90
I.7. ECHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT DE L'EAU AU SITE D'OBSERVATION DE LA REOLE ET SUR LE SITE DE BORDEAUX 94

PARTIE II. METHODES ANALYTIQUES 96
II.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX 96
II.2. ANALYSES DES CONCENTRATIONS EN ETM 96
II.3. DOSAGE DU CARBONE 97
II.4. DOSAGE DU MERCURE PARTICULAIRE 98

PARTIE III. EVALUATION QUANTITATIF ET QUALITATIF DES ETM 100
III.1. CALCUL DU FLUX DES ETM 100
III.2. CALCUL DE L'ABATTEMENT 103
III.3. SYSTEME D'EVALUATION DE LA QUALITE DE L'EAU 104

CONCLUSION 107

CHAPITRE 4 : ETUDE DE CONCENTRATIONS, TRANSFERTS, ET ABATTEMENT DES ETM PAR TEMPS SEC

INTRODUCTION 110

PARTIE I. CONTINUOUS 24 HOUR MONITORING OF TRACE ELEMENTS FROM INFLUENT AND BIOLOGICALLY TREATED WATER AT TREATMENT PLANT LOUIS FARGUE 111
I.1.1. .....CHARACTERIZATION OF TRACE ELEMENTS DURING ONE DAY MONITORING: THEIR BEHAVIOR AND POSSIBLE SOURCES 111
I.2. UNDERSTANDING TREATMENT PROCESS LAG TIMES EFFECT ON TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS: AN ARGUMENT FOR SYSTEM SPECIFIC SAMPLING STRATEGIES 119

PARTIE II. THREE WEEK DRY PERIOD MONITORING OF TRACE ELEMENTS AND WATER QUALITY AT THE WASTEWATER TREATMENT PLANT LOUIS FARGUE 121
II.1. DRY PERIOD DISCHARGE AND SPM 121
II.2. DRY PERIOD TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS 122
II.3. THE USE OF METAL RATIOS TO CHARACTERIZE URBAN CONTAMINATION 123
II.4. DRY PERIOD TRACE ELEMENT FLUXES 130
II.5. DRY TRACE ELEMENT REMOVAL 134
II.6. WATER QUALITY ASSESSMENT 136

CONCLUSION 138

BILAN DU CHAPITRE 139

CHAPITRE 5 : CONTRIBUTIONS ET IMPACTS POTENTIELS DE METAUX PRIORITAIRES EN PROVENANCE DES EAUX USEES DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE

INTRODUCTION 142

PARTIE I. ARTICLE <MARINE CHEMISTRY> CONTRIBUTIONS AND POTENTIAL IMPACTS OF SEVEN PRIORITY SUBSTANCES (AS, CD, CU, CR, NI, PB, AND ZN) TO A MAJOR EUROPEAN ESTUARY (GIRONDE ESTUARY, FRANCE) FROM URBAN WASTEWATER. 144

I.1. INTRODUCTION (<ARTICLE MARINE CHEMISTRY>) 146

I.2. MATERIAL AND METHODS 147
I.2.1. STUDY SITES 147
I.2.2. PHYSICO-CHEMICAL WATER PARAMETERS AND SPM CONCENTRATIONS 150
I.2.3. SAMPLING AND SAMPLE TREATMENT 151
I.2.4. ANALYTICAL METHODS 152
I.2.5. TRACE ELEMENT FLUX ESTIMATES 153

I.3. RESULTS: DISSOLVED AND PARTICULATE METAL CONCENTRATIONS IN

ESTUARINE AND URBAN WASTEWATER 154

I.4 DISCUSSION 159
I.4.1. COMPARISON OF WASTEWATER INFLUENTS AND IMPACTS OF WASTEWATER EFFLUENTS ON PARTICULATE AND DISSOLVED METAL CONCENTRATIONS IN THE FLUVIAL ESTUARY 159
I.4.2. TRACE ELEMENT PARTITIONING IN THE RIVER, THE FLUVIAL ESTUARY AND IN WASTEWATER EFFLUENTS 160
I.4.3. TRACE METAL AND AS REMOVAL DURING WASTEWATER TREATMENT 166
I.4.4. TRACE METAL AND AS FLUXES INTO THE GARONNE BRANCH: WASTEWATER EFFLUENTS VERSUS RIVER TRANSPORT 168

I.5. CONCLUSION AND PERSPECTIVES (<ARTICLE MARINE CHEMISTRY>) 174

PARTIE II. LOUIS FARGUE 2013 VS. LOUIS FARGUE 2011: AN EVALUATION OF CHANGES IN TIME AND TREATMENT 176
II.1. DISCHARGE, SPM, AND PRECIPITATION 176
II.2. TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS AT LOUIS FARGUE 2013 178
II.3. COMPARISIONS OF TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS AT LOUIS FARGUE 2013 TO LOUIS FARGUE 2011 185
II.4. CHANGES IN ORGANIC CARBON CONCENTRATIONS AND REMOVAL 187
II.5. CHANGES IN TRACE ELEMENT REMOVAL 189
II.6. IMPACT ON TRACE ELEMENT FLUXES BY TREATMENT PLANT RENOVATION 190

CONCLUSION <PARTIE II> 195

BILAN DU CHAPITRE 196

CHAPITRE 6 : APPORTS, DYNAMIQUES, ET IMPACTS POTENTIELS DE L'ARGENT (AG) EN PROVENANCE DES EAUX USEES URBAINES DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE (FRANCE)

INTRODUCTION 202

PARTIE I. INTRODUCTION (ARTICLE <CHEMIE DE ERDE/GEOCHEMISTRY>) 206

PARTIE II. MATERIAL AND METHODS 207
II.1. STUDY SITES 207
II.2. SAMPLING AND SAMPLE TREATMENT 212
II.3. ANALYTICAL METHODS 213
II.4. SILVER FLUX ESTIMATES 214

PARTIE III. RESULTS 216
III.1. PERSONAL CARE PRODUCTS 216
III.2. PHYSICO-CHEMICAL WATER PARAMETERS, SPM CONCENTRATIONS AND DISCHARGE IN URBAN WASTEWATER 216
III.3. HOURLY AG CONCENTRATIONS IN URBAN WASTEWATER TREATMENT 219
III.4. DAILY AG CONCENTRATIONS IN URBAN WASTEWATER TREATMENT 220

III.5. DISSOLVED AND PARTICULATE AG CONCENTRATIONS IN RIVER WATER (LA RÉOLE SITE) 220

PARTIE IV. DISCUSSION 221
IV.1. INPUTS AND SOURCES OF AG FROM WASTEWATER 221
IV.2. SILVER CONCENTRATIONS, REMOVAL, PARTITIONING AND FLUXES 222
IV.3. SILVER DYNAMICS AND POTENTIAL IMPACTS IN RECEIVING WATERS 225

PARTIE V. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES (ARTICLE <CHEMIE DE ERDE/GEOCHEMISTRY>) 230

BILAN DU CHAPITRE 231

CHAPITRE 7 : BIODISPONIBILITE ET IMPACTS POTENTIELS DES ETM D'ORIGINE URBAINE EN PROVENANCE DES BOUES DE STATIONS D'EPURATION MUNICIPALES (CUB, FRANCE)

INTRODUCTION 234

PARTIE I. TRACE ELEMENT CONTENT AND VARIABILITY IN WASTEWATER SAND AND SEWAGE SLUDGE 236
I.1. SAND AND SLUDGE DISCHARGE FROM THE WASTEWATER TREATMENT PLANTS 236
I.2. SAND AND SLUDGE TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS 238

PARTIE II. SAND AND SLUDGE QUALITY ASSESSMENT 243
III.1. ENVIRONMENTAL QUALITY INDICATORS 243
III.2. ENRICHMENT FACTOR 254
III.3. SPECIATION AND POTENTIAL BIOAVAILABILITY 257

PARTIE III. TRACE ELEMENT FLUXES IN WASTEWATER SAND AND SLUDGE 262

CONCLUSION 265

BILAN DU CHAPITRE 266

CONCLUSIONS GENERALES 269

BIBLIOGRAPHIE 279

VALORIZATION DE TRAVAIL
ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1-1: Tableau périodique des éléments avec leur toxicité (d'après Plant et al., 2001). 11

Figure 1-2: Sources et circulation des ETM (apports naturels internes, anthropogéniques, apports externes) dans l'environnement entre réservoirs naturels du système terrestre (modifié d'après USEPA, 2002). 14

Figure 1-3: Représentation graphique de l'ordre de magnitude des concentrations d'éléments traces naturels dans les charges dissoutes des fleuves (adaptation de Gaillardet et al., 2003; données argent d'après Shafer et al., 1997; Smith et Flegal, 1993; Wood et al, 2004; données mercure d'après Castelle, 2008). 15

Figure 1-4: Diagramme montrant les trois types de contamination: 1- primaire (i.e. agriculture, industrie, mine), 2- secondaire (i.e. atmosphère, ruissellement, décharge), 3- tertiaire (i.e. érosion, sédimentation, remise en suspension, réseau trophiques). 17

Figure 1-5: Solubilité des éléments traces en relation avec la charge ionique et le rayon ionique (Z/r) et leurs réactions dans des environnements sédimentaires et hydrogéologiques (d'après Siegel, 2002; fondé sur Goldschmidt, 1937). 19

Figure 1-6: Distribution en taille des différentes particules et colloïdes rencontrés dans le milieu aquatique (Buffe et Van Leeuwen, 1992). 20

Figure 1-7: Diagramme pH-Eh (réduction-oxydation potentielle) montrant la relation entre les modifications de l'environnement et les changements de mobilité résultants de certains métaux potentiellement toxiques (d'après Siegel, 2002; modifié d'après Förstner, 1987 et Bourg, 1995) 22

Figure 1-8: Droite de dilution théorique et processus d'addition et de soustraction pour un élément plus concentré en milieu marin (A) et plus concentré en milieu fluvial (B ; modifié d'après Boyle et al., 1974). 25

Figure 1-9: Produits courants contenant du nanoargent (source: Friends of the Earth). 26

Figure 1-10: Apports, sorties et voies de pénétration des ETM dans un système urbain (d'après Lester, 1987). 33

Figure 1-11: Concentrations de métaux d'après l'origine des ruissellements dans le quartier du Marais à Paris, un bassin versant urbain (modifié d'après Garnaud et al., 1999). 37

Chapitre 2

Figure 2-1: Estuaire de la Gironde avec les systèmes de la Garonne, de la Dordogne et de l'Isle. 44

Figure 2-2: Les communes de la CUB desservies par le système d'assainissement de la CUB (Lyonnaise des Eaux, 2010; d'après Lanoux, 2013a).....45

Figure 2-3: Schéma du système d'assainissement en 2011 (modifiée d'après Lyonnaise des Eaux, 2010). 46

Figure 2-4: Localisation des six stations d'épuration, leurs zones d'influence, capacité de traitement, et dates de mise en service et de reconstruction/réhabilitation (Lyonnaise des Eaux, 2010).....50

Figure 2-5: Courbe caractéristique du débit journalier entrant par temps sec pour l'année à Louis Fargue (Lyonnaise des Eaux, non-publié).....51

Figure 2-6: Schéma de la station d'épuration Louis Fargue (jusqu'en 2011) avec la position des stations de mesure du débit et les différentes étapes du traitement des eaux usées: Eau Brute (EB), Eau Dessablée et Dégraissée (EDsDg), Eau Décantée (ED), Eau Traitée Biologique (EBT,) Eau Centrifugée (EC) et Eau Rejetée vers la Garonne (ERG). 53

Figure 2-7: Schéma de la station d'épuration Louis Fargue (après 2011) avec la position des mesures du débit et les différentes étapes du traitement des eaux usées: Eau Brute (EB), Eau Dessablée et égraissée (EDsDg), Eau Décantée (ED), Eau Traitée Biologique (ETB) Eau Centrifugée (EC) et Eau Rejetée vers la Garonne (ERG).....55

Figure 2-8: Courbe caractéristique du débit journalier par temps sec à Clos de Hilde (Lyonnaise des Eaux, non-publié). 56

Figure 2-9: Schéma de la station d'épuration Clos de Hilde avec la position des mesures de débit et les différentes étapes du traitement des eaux usées: Eau Brute (EB), Eau Dessablée et Dégraissée (EDsDg), Eau Décantée (ED), Eau Traitée Biologique (ETB), Eau Centrifugées (EC) et Eau Rejetée vers la Garonne (ERG). 58

Figure 2-10: Schéma de traitement des boues des stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde.....60

Figure 2-11: Carte de l'estuaire de la Gironde et de ses trois parties principales : estuaire fluvial, central et aval. 61

Figure 2-12: Débit moyen journalier de la Gironde, de la Garonne et de la Dordogne entre 1959 et 2012 d'après la base de données DIREN (d'après Lanoux, 2013). 63

Figure 2-13: Nombre de jours où le débit de la Garonne est inférieur à 100 $m^3.S^{-1}$(étiage) et supérieur à 800 $m^3.\ s^{-1}$ (débit moyen, d'après Lanoux, 2013).....63

Figure 2-14: Formation du bouchon vaseux dans un estuaire macrotidial où la circulation résiduelle est faible ou absente (d'après Castaing, 1981). 64

Figure 2-15: Distribution des MES mesurées en surface et à marée basse lors de débits faibles (<300 $m^3.s^{-1}$) et modérés (>1000 $m^3.s^{-1}$; d'après Sottolichio et Castaing, 1999) 65

Figure 2-16: Carte du réseau hydrographique du bassin versant de la Gironde et localisation des principaux gisements miniers (symboles des éléments) et de l'usine

de traitement du minerai de Zn (étoile rouge) modifié d'après Schäfer et Blanc (2002). 66

Figure 2-17: Evolution du flux annuel en ETM dissous (blanc) et particulaire (gris) en t.an^{-1} à l'entrée de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009 (d'après Larrose, 2011). Les flux de Ag reportés correspondent aux flux mesurés sur la Garonne (Lanceleur et al., 2011a). 68

Figure 2-18: Concentrations en Cu dissous (<0,2 µm) et concentrations en MES lors des profils longitudinaux de mai (A) et septembre (B) 2005 entre La Réole et Bègles. Concentrations en Cu dissous (<0,2 µm) et en MES lors des profils longitudinaux dans le gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde en mai (A) et juillet et novembre (B) 2005 (d'après Masson, 2007). 70

Figure 2-19: Schéma conceptuel récapitulatif des processus affectant As, Cd, Cu, molybdène (Mo), antimoine (Sb), uranium (U) et vanadium (V) dans l'estuaire fluvial de la Gironde (source: Larrose, 2011 ; modifié d'après Masson, 2007). 71

Chapitre 3

Figure 3-1: Schéma des campagnes d'échantillonnage. 77

Figure 3-2: Préleveur automatique, modèle American Sigma 900™ (A) et préleveurs réfrigérés automatiques permanents asservis aux débits installés par la Lyonnaise des Eaux (B). 78

Figure 3-3: Schéma d'échantillonnage pour les préleveurs automatiques permanents à Louis Fargue avant 2011. 79

Figure 3-4: Schéma d'échantillonnage pour les préleveurs automatiques permanents à Clos de Hilde. 81

Figure 3-5: Schéma d'échantillonnage pour les préleveurs automatiques permanents à Louis Fargue après la reconstruction en 2011. 83

Figure 3-6: Schéma de conditionnement et d'analyses des échantillons pour la station d'épuration Louis Fargue en hiver 2010-2011. 85

Figure 3-7: Image de DigiPREP MS®, SCP SCIENCE avec les tubes d'attaques. 86

Figure 3-8: Schéma de conditionnement et d'analyses des échantillons pour les stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde, été 2011. 87

Figure 3-9: Schéma de protocole pour déterminer la concentration en matière en suspension (MES). 89

Figure 3-10: Schéma du protocole des attaques sélectives parallèles et totales des boues et sable d'après de Lanceleur (2011) et Audry (2003). 91

Figure 3-11: Schéma d'analyse et de conditionnement des échantillons des boues et sables pour les stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde 2012- 2013. 94

Figure 3-12: Chaîne analytique de dosage d'ETM par ICP-MS. 96

Figure 3-13: Chaîne analytique automatisée de dosage de Hg particulaire..... 99

Chapitre 4

Figure 4-1: The SPM concentrations of influent (red diamonds with dashed line) and biologically treated water (blue squares with solid line) and Influent water discharge (green triangles with dashed line) during a one day monitoring campaign. Hourly influent discharge values were calculated using yearly averages of hourly discharge by Lyonnaise de Eaux (unpublished data). 111

Figure 4-2: Total (X_T, µg.L^{-1}), particulate (X_P, mg.kg^{-1}), and dissolved (X_D, µg.L^{-1}) concentrations of Cd and Pb, Particulate Organic Carbon (POC, mg.L^{-1} et %, Lanoux 2013) and Dissolved Organic Carbon (DOC, mg.L^{-1}, Lanoux, 2013) during the 24 hour sampling period at WWTP Louis Fargue, where IW is denoted by red and BTW is denoted by blue symbols 113

Figure 4-3: Total (X_T, µg.L^{-1}), particulate (X_P, mg.kg^{-1}), and dissolved (X_D, µg.L^{-1}) concentrations of Cu and Zn, Particulate Organic Carbon (POC, mg.L^{-1} et %, Lanoux, 2013) and Dissolved Organic Carbon (DOC, mg.L^{-1}, Lanoux, 2013) during the 24 hour sampling period at WWTP Louis Fargue, where IW is denoted by red and BTW is denoted by blue symbols.. 115

Figure 4-4: Relation between POC (mg.L^{-1}, Lanoux, 2013), DOC (mg.L^{-1}, Lanoux, 2013), total and dissolved concentrations of Cd, Pb, Cu and Zn (µg.L^{-1}) with SPM during the 24 hour sampling period at WWTP Louis Fargue.....116

Figure 4-5: Demonstration of treatment time lag between IW (denoted by red color) and BTW (denoted by blue color) shown through hourly variations of dissolved Zn and Cd concentrations (µg.L^{-1}), where estimated/extrapolated values are denoted by dashed lines and actually measured values denoted by solid lines. 119

Figure 4-6: Variations in dissolved Pb in effluent from a wastewater treatment (Marseille, France) with wastewater residence times of approximately 1h (modified from Oursel et al., 2013).. 120

Figure 4-7: (A) Discharge (IW, DW, EW, and BTW) and (B) SPM flux (influent, decanted, and biologically treated water) for the three-week winter dry period sampling. 121

Figure 4-8: Theoretical model signature for urban contamination. Ratios plotting close to the 1:1 line have limited potential to trace urban contamination in environmental samples.....125

Figure 4-9: Relation between total Cd, Pb, Cu and Zn concentrations (µg.L^{-1}) in influent and effluent wastewater from the treatment plant Louis Fargue (Winter 2011, dry weather conditions).....127

Figure 4-10: Patterns for selected metal ratios of environmental samples, WWTP samples, Upper Continental Crust composition (UCC, Rudnick and Gao, 2004), and theoretical urban signature. Metal ratios are sorted arbitraily to obtain an increasing trend for the theoritical urban signature from left to right. 128

Figure 4-11: Total, particulate, and dissolved fluxes for Cd from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011 130

Figure 4-12: Total, particulate, and dissolved fluxes for Pb from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011 131

Figure 4-13: Total, particulate, and dissolved fluxes for Cu from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011 132

Figure 4-14: Total, particulate, and dissolved fluxes for Zn from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011 133

Figure 4-15: Partitioning of average dissolved and particulate fractions of Cd, Pb, Cu and Zn in influent and effluent water total concentrations ($\mu g.L^{-1}$) from the Louis Fargue treatment plant. 135

Figure 4-16: Dry period water quality evaluation (SEQ, 2003) for Cd, Pb, Cu and Zn total ($\mu g.L^{-1}$), dissolved ($\mu g.L^{-1}$) and particulate ($mg.kg^{-1}$) concentrations in influent, decanted and effluent wastewater from the wastewater treatment plant Louis Fargue.. . 137

Chapitre 5

Figure 5-1: Presentation of (A) the Gironde Estuary, with the Bordeaux and La Réole observation sites, (B) the Garonne Branch with the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB) and the main wastewater treatment plants Louis Fargue (WWTP 'LF') and Clos de Hilde (WWTP 'CH'). 148

Figure 5-2: Metal and metalloid As concentrations from the two main wastewater treatment plants (WWTP 'LF' denoted by red bars and WWTP 'CH' denoted by blue bars) during 3-week summer sampling with average value (black bars) and capped lines denoting standard deviation; (A) influent total concentration (nM), (B) effluent total concentration (nM), (C) influent particulate concentration ($nmol.g^{-1}$), (D) effluent particulate concentration ($nmol.g^{-1}$), (E) influent dissolved concentration (nM), (F) effluent dissolved concentration (nM). 157

Figure 5-3: Percent of metal and metalloid bond to particles as a function of SPM concentrations ($mg.L^{-1}$) for different Log (Kd) values varying from 2 to 6 for the two treatment plants Louis Fargue (black symbols) and Clos de Hilde (white symbols) influent (IW) denoted by triangles, and effluent water (EW) denoted by squares, as well as Bordeaux (plus symbol) and La Réole (circle) sampling sites. 162

Figure 5-4: Percent metal and metalloid removal of Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn from the (A) total, (B) particulate, and (C) dissolved fractions of two major wastewater treatment plants Louis Fargue (WWTP 'LF') and Clos de Hilde (WWTP 'CH') discharging into the Gironde Estuary. 167

Figure 5-5: Daily metal and metalliod flux of Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn (mol.d^{-1}) during a three week observation period in influent (A) and effluent (B) water of the two treatment plants Louis Fargue (WWTP 'LF') and Clos de Hilde (WWTP 'CH') during dry periods (0 to 1 mm precipitation) and wet periods (greater than 1 mm of precipitation). 169

Figure 5-6: Average daily effluent metal and metalliod flux (total, dissolved, and particulate, mol d^{-1}) for Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn from the two wastewater treatment plants during the three week sampling periods(maximum values denoted by capped error bar). 170

Figure 5-7: Daily weighted averaged (mol.d^{-1}; g.d^{-1}) and normalized (mol.$inhab^{-1}$.y^{-1}; g.$inhab^{-1}$.y^{-1}) metal and metalliod flux for Cd, As, Cr, Ni, Pb, Cu, and Zn released by all wastewater treatment plants of the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB) into the Gironde Estuary compared to the minimum daily (mol.d^{-1}; g.d^{-1}) and normalized (mol.$inhab^{-1}$.y^{-1}; g.$inhab^{-1}$.y^{-1}) fluxes at the La Réole site. 173

Figure 5-8: Wastewater (A) Discharge (B) SPM concentrations and (C) SPM fluxes as a function of precipitation (mm) during the three week sampling period at Louis Fargue after renovations (2013) 176

Figure 5-9: Average total, dissolved, and particulate trace element concentrations in (A) IW water, (B) DW and (C) EW water measured at Louis Fargue in 2013. 179

Figure 5-10: Comparison of trace elements Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn in the true dissolved (<0.2µm) and colloidal fraction (0.2-0.02 µm) of IW (red) and EW (blue) wastewater from Louis Fargue (2013) during dry weather conditions 180

Figure 5-11: Comparison of $LogK_d$ of trace elements Cr, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn of IW, DW, and EW wastewater from Louis Fargue after renovations (2013). 181

Figure 5-12: Comparison of average (n=12) dry period Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn concentrations (Log_{10} +1) in the total (A), dissolved (B), and particulate (C) fraction of IW (red) and EW (blue) wastewater from Louis Fargue before (2011) and after renovations (2013) during dry weather conditions. 185

Figure 5-13: Comparison of dissolved trace elements Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn in the dissolved fraction of IW (red) and EW (blue) wastewater from Louis Fargue before (2011) and after renovations (2013) during dry weather conditions, expressed in percent of total trace element concentrations. 187

Figure 5-14: Comparison of measured organic carbon: (A) Particulate (%) and (B) Particulate (mg.L^{-1}) and (C) Dissolved (mg.L^{-1}) in IW (red), DW (green), and EW (blue) wastewater from Louis Fargue before (2011) and after renovations (2013) during dry (triangle) and wet (square) weather conditions. 189

Figure 5-15: Percent element removal at Louis Fargue before (2011) and after (2013) renovations from the (A) total (B) particulate and (C) dissolved phase 189

Figure 5-16: Total (X_T), dissolved (X_D), and particulate (X_P) IW (red) and EW (blue) trace element fluxes (g.d^{-1}) during three week summer sampling period from the renovated Louis Fargue where capped bars represent minimum and maximum, black line denotes median, and black plus sign denotes the mean.. 191

Chapitre 6

Figure 6-1: Map of studied sites including the Gironde Estuary with the Garonne, Dordogne and Isle River systems. Star represents the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB). Black dot represents the La Réole observation site 208

Figure 6-2: Scheme of the WWTP 'Louis Fargue'. Dashed lines and arrows indicate wastewater circulation and water bypassed from decantation basins. Locations of study samplers are flanked and reported using bolded arrows. See text for definitions of acronyms.....211

Figure 6-3: Hourly influent water 'IW' (A) discharge ($m^3.h^{-1}$) and SPM concentrations ($mg.L^{-1}$). Hourly 'IW' and effluent water 'EW' Ag concentrations in the (B) total (Ag_T; $\mu g.L^{-1}$), (C) particulate (Ag_P; $mg.kg^{-1}$), and (D) dissolved (Ag_D; $\mu g.L^{-1}$) fraction. 219

Figure 6-4: Comparison of daily influent and effluent wastewater AgT, AgP and AgD fluxes ($g.d^{-1}$) during wet periods (> 1 mm of precipitation) and dry periods (< 1 mm precipitation).....223

Figure 6-5: Daily weighted averaged ($g.d^{-1}$) and normalized ($g.inhab^{-1}.y^{-1}$) fluxes of Ag_T, Ag_P, Ag_D released by all wastewater treatment plants of the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB) into the Gironde Estuary and the "Jalle de Blanquefort" urban watershed compared to the La Réole site. 225

Figure 6-6: Percent of Ag bond to particles as a function of SPM concentrations ($mg.L^{-1}$) for different Log (K_d) values varying from 2 to 6 for (A) the treatment plant Louis Fargue 'IW'(squares) and 'EW'(circles) and (B) sampling site near treatment plant outfall (plus signs), 2 to 80 kilometers from Bordeaux (diamonds), 80 to 130 kilometers from Bordeaux in the Gironde Estuary (triangles), and the La Reole site (minus signs) at the tidal limit ~70 kilometers upstream from Bordeaux 227

Chapitre 7

Figure 7-1: Discharge (recovery/quantities) of (A) sand ($T.month^{-1}$) and (B) sludge ($T.month^{-1}$) from the treatment plants Louis Fargue and Clos de Hilde.....236

Figure 7-2: Destination of sewage sludge collected from all six WWTPs in the CUB from 2010 to 2013 (Lyonnaise des eaux, unpublished data)... 237

Figure 7-3: Weight percent POC in the sludge at WWTPs Louis Fargue (red color) and Clos de Hilde (blue color) 238

Figure 7-4: Trace element concentrations for wastewater sand (A & C) and sludge (B & D) from the wastewater treatment plants Louis Fargue (denoted by red color) and Clos de Hilde (denoted by blue color) for the monthly 2012-2013 sampling period. 239

Figure 7-5: Monthly trace element (Hg, Cd, and Ag) concentrations ($mg.kg^{-1}$) in wastewater sand from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared to indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC)....245

Figure 7-6: Monthly trace element (As, Ni, and Cr) concentrations ($mg.kg^{-1}$) in wastewater sand from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared to indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC)....247

Figure 7-7: Monthly trace element (Pb, Cu, and Zn) concentrations ($mg.kg^{-1}$) in wastewater sand from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared to indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC)....249

Figure 7-8: Monthly trace element (Hg, Cd and Ag) concentrations ($mg.kg^{-1}$) in sewage sludge from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC)....251

Figure 7-9: Monthly trace element (As, Ni, and Cr) concentrations ($mg.kg^{-1}$) in sewage sludge from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC)....252

Figure 7-10: Monthly trace element (As, Ni, and Cr) concentrations ($mg.kg^{-1}$) in sewage sludge from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC)....253

Figure 7-11: Percent Th in the residual fraction of wastewater sand and sludge at WWTPs Louis Fargue (red color) and Clos de Hilde (blue color)....255

Figure 7-12: Average percent of trace elements associated with each selectively extracted fraction of sewage sludge from WWTPs Louis Fargue and Clos de Hilde 257

Figure 7-13: Cadmium and Ag concentrations ($mg.kg^{-1}$) in each selectively extracted fraction of sewage sludge from WWTPs Louis Fargue and Clos de Hilde....258

Figure 7-14: Lead, Cu, and Zn concentrations ($mg.kg^{-1}$) in each selectively extracted fraction of sewage sludge from WWTPs Louis Fargue and Clos de Hilde....259

Figure 7-15: Trace element fluxes ($kg.y^{-1}$) from sand at Louis Fargue (denoted by red color) at Clos de Hilde (denoted by blue color) with montly standard deviation denoted by capped bars....263

Figure 7-16: Trace element fluxes ($kg.y^{-1}$) from sludge at Louis Fargue (denoted by red color) at Clos de Hilde (denoted by blue color) with monthly standard deviations denoted by capped bar....263

Figure 7-17: Estimated trace element fluxes ($kg.y^{-1}$) of sludge and sand from all WWTPs in the CUB....264

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1-1: Emissions atmosphériques estimées dans les années 1990 (milliers de tonnes par an; d'après Larrose , 2011; modifié d'après Pacyna et Pacyna, 2001). 16

Tableau 1-2: Compilation des résultats d'études portant sur la sélectivité de différents sortants pour les métaux (d'après Petit, 2003). 23

Tableau 1-3: Les 9 ETM étudiés, sources naturelles, sources anthropiques et formes communes dans les déchets industriels urbains (d'après Andriano, 2001; Mandarino et Back, 2004; modifié d'après Sparks, 2005). 27

Tableau 1-4: Les 9 ETM étudiés, leur rôle métabolique, toxicités réelles ou potentielles (d'après Siegal, 2002; modifié d'après Fergusson, 1990 et Merian, 1991) 28

Tableau 1-5: Pourcentage des ETM potentiellement toxiques dans les eaux usées de sources diverses en France (ADEME, 1995). 34

Tableau 1-6: Sources domestiques d'ETM potentiellement toxiques dans les eaux usées européennes (d'après ECR, 2001 et Lester, 1987; modifié d'après WRc, 1994). ...35

Tableau 1-7: Sources commerciales d'ETM potentiellement toxiques dans les eaux usées de différents pays européens (modifié d'après ECR, 2001).....36

Tableau 1-8: Concentrations moyennes des affluents et effluents (en $\mu g.L^{-1}$) de différentes STEP dans le monde. 40

Tableau 1-9: Données des flux en ETM (grammes par jour, $g.j^{-1}$) des rejets de STEP mixtes ou industrielles en France (modifié d'après INERIS, 2008). 41

Chapitre 2

Tableau 2-1: Caractéristiques hydrologiques de la Garonne et de la Dordogne (DIREN, 2012).....62

Tableau 2-2: Références utilisées dans la synthèse des flux en ETM entrant dans l'estuaire.....67

Tableau 2-3: Synthèse des comportements et processus affectant les ETM (Ag, As, Cd, Cu, et Ni) dans l'estuaire fluvial de l'estuaire de la Gironde (Garonne). 72

Chapitre 3

Tableau 3-1: SEQ concentrations des micropolluants de la fraction dissoute ($\mu g.L^{-1}$, d'après SEQ-Eau, 2003). 105

Tableau 3-2: SEQ concentrations des micropolluants de la fraction particulaire ($mg.kg^{-1}$, d'après SEQ-Eau, 2003)..... 105

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 4

Tableau 4-1: Spearman nonparametric correlation variance matrix for total and dissolved element concentrations in hourly samples IW and BTW from Louis Fargue treatment plant in winter 2011 (dry conditions). 118

Tableau 4-2: Dry period Cd, Pb, Cu and Zn total ($\mu g.L^{-1}$), dissolved ($\mu g.L^{-1}$) and particulate (mg.kg-1) concentrations in IW, DW, and EW from the wastewater treatment plant Louis Fargue 122

Tableau 4-3: Purification performance of the Louis Fargue treatment plant during dry conditions (winter, 2011) for the overall, decantation and biological treatment on the total, particulate, and dissolved fraction of the trace elements Zn, Cu, Pb, and Cd. .134

Chapitre 5

Tableau 5-1: Environmental parameters of the influent and effluent of the wastewater treatment facilities, and the La Réole and Bordeaux sampling sites 151

Tableau 5-2: Mean, minimum, maximum concentration values at the La Réole (2011) and Bordeaux (2008) sampling sites for particulate ($nmol.g^{-1}$; $mg.kg^{-1}$) and dissolved (nM; $\mu g.L^{-1}$) Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn ($_P$ = particulate and $_D$ = dissolved). 155

Tableau 5-3: Mean and standard deviation of Kd values at La Réole (2011) and Bordeaux (2008) sampling sites for Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn.....163

Tableau 5-4: Minimum flux values in $mol.d^{-1}$ ($kg.d^{-1}$) at the La Réole site in 2011 for total Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn ($_T$ = total, $_P$ = particulate and $_D$ = dissolved) with respective river discharge ($m^3.s^{-1}$) and the month measured. 171

Tableau 5-5: Average total, dissolved, and particulate trace element concentrations in IW, DW, and EW measured at Louis Fargue in 2013. 178

Tableau 5-6: Total ($\mu g.L^{-1}$), dissolved ($\mu g.L^{-1}$), and particulate ($mg.kg^{-1}$) Cd, Ag, As, Ni and particulate ($mg.kg^{-1}$) Hg concentrations in IW, DW and EW from Louis Fargue 2013 (after renovations), Louis Fargue 2011 (before renovations) during dry (< 1mm precipitation) and wet (> 1mm precipitation) weather conditions 183

Tableau 5-7: Total ($\mu g.L^{-1}$), dissolved ($\mu g.L^{-1}$), and particulate ($mg.kg^{-1}$) Cr, Pb, Cu, and Zn concentrations in IW, DW and EW from Louis Fargue 2013 (after renovations) and Louis Fargue 2011 (before renovations) during dry (< 1mm precipitation) and wet (> 1mm precipitation) weather conditions.....184

Tableau 5-8: Trace element fluxes (total and dissolved fraction) from wastewater (IW and EW) for the entire CUB before Louis Fargue renovations..... 192

Tableau 5-9: Trace element fluxes (total and dissolved fraction) from wastewater (IW and EW) for the entire CUB after Louis Fargue renovations..... 193

Tableau 5-10: Trace element fluxes normalized by population for the CUB and the Seine Aval WWTP in Paris, France (Buzier et al., 2010; total and dissolved fraction) from influent wastewater 194

Chapitre 6

Tableau 6-1: Water temperature (°C), pH, Electrical Conductivity ($\mu S.cm^{-1}$), POC ($mg.L^{-1}$; %) and DOC ($mg.L^{-1}$) concentrations for influent, decanted, and biologically treated wastewater.....216

Tableau 6-2: Average total ($\mu g.L^{-1}$), dissolved ($\mu g.L^{-1}$), and particulate ($mg.kg^{-1}$) Ag, SPM ($mg.L^{-1}$) and discharges ($m3.d^{-1}$) of influent, decanted, and effluent wastewater for daily sampling campaigns during a three week winter dry period and a three week summer rainstorm period..... 218

Chapitre 7

Tableau 7-1: Local background trace element concentrations ($mg.kg^{-1}$) in sediments and French limits for sludge use in agriculture (Arrêté 08/01/98) compared to trace element concentrations ($mg.kg^{-1}$) in wastewater sand, sludge, sludge compost, and pipe residue 240

Tableau 7-2: Trace element concentrations in marine/estuarine sediments classified by the GEODE as Level 1 and 2 contamination (Arrêté du 14/06/2000).....243

Tableau 7-3: Trace element concentrations from freshwater sediment quality guidelines TEC and PEC (Mac Donald et al., 2000). 244

Tableau 7-4: Enrichment factors of trace elements in sewage sludge of the two WWTPs, Clos de Hilde and Louis Fargue, sewage sludge compost, and pipe residue from Louis Fargue.....256

Tableau 7-5: Trace element fluxes from sand and sludge (sum of both WWTPs) 262

INTRODUCTION GENERALE

Problématique

Les métaux représentent environ 75 % des éléments connus (Morris, 1992). Ils sont caractérisés par leur résistance, leur malléabilité et leur capacité à conduire l'électricité et la chaleur, qui les rendent essentiels dans la vie quotidienne (Hudson et al., 1999). La croissance de la population et de l'économie mondiale entraînent une augmentation concomitante de la demande en métaux. Cette augmentation pourrait provoquer des dommages écologiques durables et dévastateurs si elle n'était pas parallèlement associée au développement de remédiations spécifiques s'appuyant sur des résultats statistiques significatifs. Des pressions importantes s'exercent en particulier sur la qualité des eaux côtières, plus de 40 % des populations urbaines vivant à moins de 100 kilomètres d'une côte (Small and Cohen, 2004). Les populations urbaines côtières présentent déjà une densité trois fois supérieure à la moyenne (McGranahan et al., 2006; Small and Nicholls, 2003). Les projections indiquent que les populations urbaines devraient passer d'environ 3,1 milliards à 6,7 milliards d'ici 2050 (Cohen, 2001). Les méthodes actuelles de production de la nourriture utilisent entre 70 et 90 % des ressources en eau douce, qui revient dans le système chargée en nutriments et en contaminants, dont les eléments traces métalliques (ETM; Alcamo, 2000). Ce phénomène est amplifié par un « effet domino » (réaction en chaîne qui se produit lorsqu'un changement minime entraîne un changement similaire, qui en entraîne un autre, puis un autre) dans la mesure où à la pollution agricole en aval s'ajoutent les déchets urbains et industriels. Les eaux usées peuvent donc contaminer l'eau douce et les systèmes côtiers, représentant ainsi un danger en termes de sécurité alimentaire et d'accès à une eau de bonne qualité et/ou potable, et posant un problème de santé et de sécurité environnementale majeur. D'une manière générale, jusqu'à 90 % des eaux usées se déversent dans les zones côtières denses sans avoir été traitées, contribuant ainsi à la formation et à l'augmentation de zones marines mortes qui représentent déjà une surface totale de 245 000 km^2, soit une surface équivalente à celle de l'ensemble des récifs coralliens mondiaux (UNEP, 2010). Bien que les déchets affectent généralement les zones les plus proches de leur source, dans les pays industrialisés les contaminants peuvent se bioaccumuler et être transportés sur des centaines de kilomètres en aval (Salomons, 1995; Hochella et al., 1999; Audry et al., 2004). De ce fait, ce type de pollution a un coût socioéconomique important, en raison de son impact négatif sur les productions aquacoles maritimes comme les huîtres, les moules ou les poissons (Latouche, 1992; Cheung et al., 2003; Cobelo-Garcia et al., 2004). C'est pour ces raisons que le

législateur français (*Programme National d'Action contre la Pollution des Milieux Aquatiques*) et européen (par exemple la Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC, la Water Framework Directive 2000/60/EC, et la Marine Strategy Directive 2008/56/EC-EurLEX) ont demandé une surveillance et des règles plus strictes en matière de rejets des ETM dans l'environnement. De nombreux facteurs environnementaux (i.e. la salinité, l'hydrologie, la température) directement liés au fonctionnement des systèmes aquatiques, affectent également la biodisponibilité, le transport et l'intensité de la pollution par les métaux lourds des estuaires. Cette recherche étudie ces facteurs et établit un bilan de masse des éléments métalliques (argent; Ag, arsenic; As, cadmium; Cd, cuivre; Cu, chrome; Cr, mercure; Hg, nickel; Ni, plomb; Pb et zinc; Zn) permettant de confronter les apports métalliques du bassin versant amont avec ceux des deux principales stations d'épuration (STEP) de la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB), affectant directement l'estuaire de la Gironde. Dans ce cadre, des pistes d'amélioration pour réduire ces apports seront examinées.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire intitulé « ETude Intégrée de l'effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne. » (ETIAGE). Le projet ETIAGE a été motivé par un contexte de forte anthropisation de l'estuaire fluvial de la Gironde. L'objectif du projet est d'encourager une utilisation raisonnée et durable de l'eau ainsi que de favoriser une réduction progressive à long terme des émissions urbaines de contaminants dans le milieu aquatique, en particulier les émissions provenant des eaux usées urbaines. Le projet ETIAGE se décline en 5 axes de recherche :

- Axe 1: Mieux comprendre la qualité de la fraction organique des effluents urbains, son flux, son comportement dans l'environnement naturel et son impact potentiel sur l'oxygénation des eaux.

- Axe 2: Caractérisation des flux de contaminants organiques classiques et émergents dans les effluents, estimer leurs flux et le comportement dans cet environnement estuarien.

- **Axe 3: Estimer la proportion des apports métalliques naturels et anthropiques et réaliser une analyse quantitative et qualitative des métaux transportés dans le milieu naturel.**

- Axe 4: Etudier les conséquences des polluants organiques, métalliques et des déficits en oxygène sur la présence, le niveau de contamination et les migrations des espèces biologiques.

- Axe 5: Constitution d'un bilan des pressions et des impacts caractérisant les eaux de la Garonne estuarienne et élaboration de recommandations de gestion.

Cette thèse s'inscrit au sein de l'axe 3 susmentionné, portée par une collaboration entre l'entreprise « Lyonnaise des Eaux », et l'équipe TGM (Transferts Géochimiques des Métaux) de l'UMR EPOC 5805 de l'Université de Bordeaux.

Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est d'identifier quantitativement et qualitativement les sources et rejets des ETM de l'agglomération bordelaise sur le milieu aquatique par rapport aux autres apports anthropiques ou naturels. La thèse se focalise sur la quantification des flux métalliques entrant et sortant au niveau des deux principales STEP, « Clos de Hilde » et « Louis Fargue », gérées en contrat de fermage par la société « Lyonnaise des Eaux ». Ces deux STEP traitent la majorité des eaux usées de la CUB.

L'objectif principal de cette recherche est de déterminer précisément les rendements d'abattement des ETM par les STEP et d'en comprendre les mécanismes de transfert. Pour cela, trois thèmes ont été suivis :

- Les travaux visent à identifier, quantifier et hiérarchiser les forçages anthropiques (par exemple la gestion des réseaux d'assainissement ou les sources ponctuelles et/ou diffuses) et naturels (par exemple les orages ou les périodes de sécheresse).

- Les conséquences possibles des rejets métalliques sur le milieu fluvio-estuarien ont été évaluées en termes de biodisponibilité potentielle des métaux et métalloïdes et du potentiel épurateur du milieu aquatique, en fonction de la dynamique saisonnière de la Zone de Turbidité Maximum (ZTM) de la Gironde.

- Les principaux apports en eau à la Garonne en provenance de l'agglomération bordelaise ont été suivis régulièrement afin de déterminer les flux d'ETM (total, particulaire, dissous).

Les objectifs décrits ci-dessus sont explorés suivant plusieurs aspects, dont les suivants:

- *La qualité des eaux*. Elle est caractérisée par l'analyse des concentrations en ETM particulaires et dissous en amont et en aval des STEP. L'impact du traitement a ensuite été étudié. Les deux STEP présentent l'avantage de posséder des traitements différents jusqu'en 2012 (boues activées pour Louis Fargues et biofiltre pour Clos de Hilde).

- *Le bilan de réactivité des ETM par rapport aux traitements des STEP*. Il a été obtenu par la détermination des spéciations métalliques en entrée et en sortie des STEP. Pour cela, l'utilisation des spéciations opérationnelles (métaux particulaires/dissous) a permis d'identifier les transformations chimiques que subissent les métaux lors du traitement de la STEP. Le bilan de réactivité au traitement a été comparé à la réactivité des ETM par rapport à la branche de la Garonne de l'estuaire fluvial de la Gironde.

- *Les bilans de masse*. Ils ont permis de quantifier la rétention des ETM au sein des STEP ainsi que leurs apports dans le milieu récepteur. Un bilan à la fois temporel (au sein d'une même STEP à des périodes différentes) et spatial (différence entre les STEP) a été effectué. Les flux entrant et sortant ont été déterminés. Ils ont été comparés aux flux d'ETM entrant de la Garonne, à partir du site d'observation permanent TGM (AEAG) de la Réole.

Bien qu'il existe une relation entre la croissance des activités anthropiques et celle des pollutions par les métaux lourds dans l'estuaire de la Gironde, en mettant en œuvre une recherche soutenue qui analyse objectivement les problèmes et s'intéresse à leur solution, on peut envisager de déterminer des actions favorisant leur coexistence.

Au-delà de ces objectifs, cette thèse a pour ambition de documenter le comportement, le transfert et le bilan des ETM dans l'estuaire fluvial de la Gironde. Elle propose une comparaison entre les apports en eau et particules des STEP et ceux de la Garonne. L'ensemble de ce travail repose sur plusieurs campagnes réalisées dans les deux STEP de la CUB Louis Fargue et Clos de Hilde et dans le réseau fluvial du bassin de la Garonne.

Organisation

Ce travail se décompose en sept chapitres, y compris des articles soumis ou approuvés par des revues à comité de lecture.

Le premier chapitre, intitulé **Eléments Traces Métalliques (ETM) : Comportements naturels et impacts anthropiques**, présente les ETM étudiés, leur exploitation, leur toxicité ainsi que leurs cycles géochimiques dans les milieux anthropogéniques et aquatiques. Plusieurs éléments sont considérés. Ce chapitre détaille et explicite les raisons de leur suivi ainsi que les sources anthropiques potentielles de pollution en ETM des environnements urbains, en portant une attention particulière aux eaux usées urbaines.

Le second chapitre, intitulé **Zones d'études**, présente les systèmes aquatiques et urbains étudiés : l'estuaire de la Gironde, la branche de la Garonne de l'estuaire fluvial et la Communauté Urbaine de Bordeaux. Ce chapitre présente aussi les caractéristiques géologiques et hydrogéologiques du bassin versant. Il détaille le système d'assainissement de la CUB ainsi que le fonctionnement et les caractéristiques des deux plus importantes STEP, Clos de Hilde et Louis Fargue, qui ont fait l'objet de cette étude.

Le troisième chapitre, intitulé **Campagnes de prélèvements, techniques analytiques utilisées et méthodes de caractérisation physique des milieux naturels et urbains étudiés**, décrit les campagnes de prélèvements et les méthodes employées pour l'échantillonnage. Ce chapitre présente ensuite les techniques analytiques utilisées pour mesurer les ETM dans différentes matrices environnementales ainsi que les méthodes de caractérisation physique des milieux naturels et urbains étudiés.

Le quatrième chapitre, intitulé **Etude de concentrations, transferts, et abattement des ETM par temps sec**, a pour objectif de comprendre la dynamique des transferts et la réactivité des ETM au sein de la station d'épuration la plus importante de Bordeaux, Louis Fargue, lors de conditions sèches, pour (a) optimiser le protocole expérimental vis-à-vis de la fréquence et de la représentativité des échantillonnages ; (b) quantifier la qualité des eaux et les performances du traitement vis-à-vis des concentrations en ETM, qui sont dépendantes des procédés technologiques utilisés dans la station ; et (c) établir le « niveau de base » des teneurs, des concentrations et des flux de métaux par temps sec.

Le cinquième chapitre, intitulé **Contributions et impacts potentiels de sept substances prioritaires (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, et Zn) dans l'estuaire de la Gironde en provenance des eaux usées urbaines**, s'organise en deux parties dont la première est formée par un article publié dans la revue Marine Chemistry, intitulé **Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater** qui présente les concentrations et les flux de métaux déchargés dans l'estuaire fluvial à partir des STEP de la CUB. Il évalue les contributions, les devenirs et les impacts potentiels des apports métalliques urbains dans le système estuarien, en particulier lors de périodes de débit faible, sous conditions sèches ou humides. La seconde partie, intitulée **Rénovation de la station d'épuration: comparaison entre Louis Fargue 2011 et 2013** compare a) des concentrations et des pourcentages d'abattement de MES, ETM (Cd, As, Ag , Cr, Ni, Pb, Cu, Zn), Hg et Carbone Organique (Particulaire; COP et Dissous; COD) après la rénovation de la station d'épuration (2013) et b) compare les flux des ETM entrants et sortants pour Louis Fargue après la rénovation (2013) avec des flux des ETM avant la rénovation (2011) et c) présente un nouveau calcul des flux des ETM dans les eaux usées entrantes et sortantes pour toute la CUB.

Le sixième chapitre, intitulé **Apports, dynamiques, et impacts potentiels de l'argent (Ag) en provenance des eaux usées urbaines dans l'estuaire de la Gironde (France)** discute les sources, les distributions spatio-temporelles des phases de Ag dissous et particulaire et le devenir de l'élément en regard de divers facteurs comme: le type d'activités « sources » (par exemple domestique ou industrielle) et la période d'émission (par exemple le matin, le soir ou au hasard). Ce chapitre traite aussi de Ag au sein de produit de soins courants d'usage domestique (PCP) dans le but d'évaluer les concentrations possibles ainsi que la probabilité de l'argent de pénétrer les eaux usées à partir de cette source.

Le septième chapitre, intitulé **Qualité et biodisponibilité potentielle des ETM d'origine des boue et sables urbaine en provenance des stations d'épuration municipales (CUB, France)** examine les ETM dans les boues et sables d'épuration provenant de deux stations(a) par leur variabilité (par exemple: en fonction des saisons, des sources, de l'usine de traitement en concentrations d'ETM ; b) en quantifiant l'impact potentiel des ETM dans les boues et sables en réalisant un bilan de masse, (c) en comparant les concentrations en ETM avec les valeurs d'évaluation de la qualité, et (d) en évaluant la biodisponibilité potentielle des ETM d'origine anthropique les plus abondants et/ou importants localement (Ag, Cu, Cd, Pb, Zn) au moyen de leur spéciation solide.

CHAPITRE 1

ELEMENTS TRACES METALLIQUES (ETM) : COMPORTEMENTS NATURELS ET IMPACTS ANTHROPIQUES

CHAPITRE 1

Introduction

Bien que les métaux existent naturellement dans les réservoirs de surface, leur utilisation par l'homme a profondément modifié le cycle géochimique des principaux éléments traces (Rauch et Pacyna, 2009). L'augmentation des concentrations des éléments traces métalliques (ETM) dans les systèmes terrestres de surface (atmosphère, hydrosphère, pédosphère par exemple) crée des environnements potentiellement toxiques pour les organismes vivants, et influe sur la viabilité et la structure écologique des écosystèmes (Sunda et Guillard, 1976; Anderson et al., 1978; Jackson et Morgan, 1978; Morel et Hudson, 1985). On trouve nombre de définitions de la pollution de l'environnement (Ramande, 1998). Le conseil sur la qualité de l'environnement de la Maison Blanche (1965) en a proposé la définition très précise suivante:

« *La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers de ses ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives du milieu* » (Ramande, 1998).

Ainsi, de fortes répercussions sanitaires, économiques et sociales dérivent de la forte modification des écosystèmes naturels. Les ETM font l'objet d'une attention particulière en milieu aquatique, car ils peuvent s'accumuler dans les organismes vivants. Certains d'entre eux sont indispensables aux organismes vivants et sont considérés comme essentiels à très faible dose (Reeder et al., 2006). Dans la mesure où la plupart des voies biochimiques sont comparables pour l'ensemble du biota, un métal essentiel pour un organisme donné l'est aussi pour de nombreux autres (Plant et al., 2001; Figure 1-1). Cependant, l'affinité pour des ligands tels que le soufre, le carbone et le phosphore, rend les ETM assimilables par les voies métaboliques, c'est aussi ce qui permet potentiellement à leur toxicité de s'exprimer au niveau cellulaire. De ce fait, l'impact des ETM sur les organismes dans l'environnement dépend non seulement de leurs concentrations dans le milieu, mais aussi de leur spéciation (forme chimique).

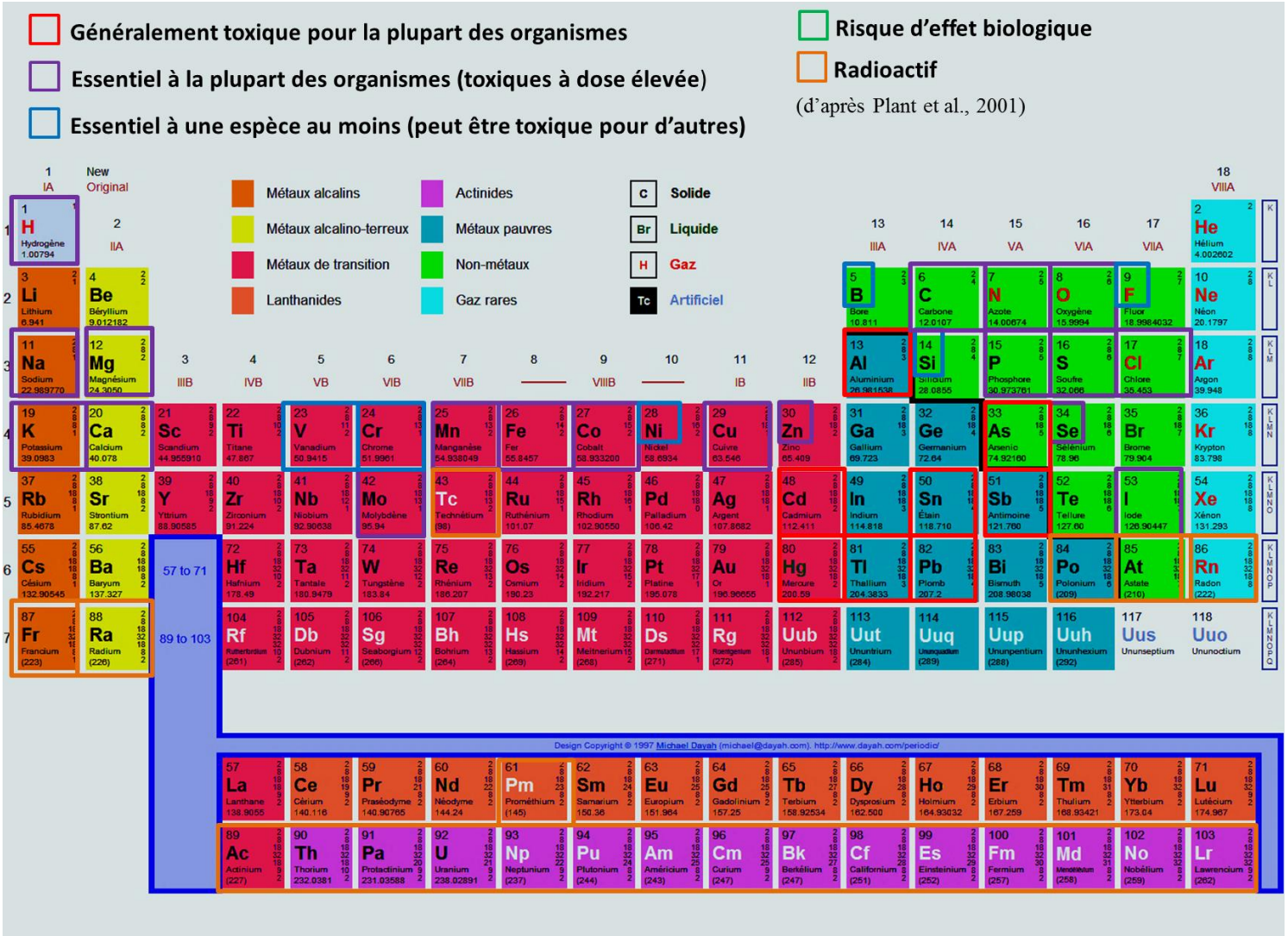


Figure 1-1: *Tableau périodique des éléments avec leur toxicité (d'après Plant et al., 2001).*

La spéciation influence leur transport, leur biodisponibilité et leur toxicité. Chaque ETM a son propre niveau de toxicité, variable en fonction de chaque organisme cible. Cela s'explique par de nombreux facteurs, dont les différences constatées des taux d'assimilation et des taux de détoxification entre organismes (Phillips et Rainbow, 1994).

Depuis plusieurs décennies, les stations d'épuration (STEP) sont d'importants limitateurs des rejets en ETM d'origine urbaine et industrielle vers le milieu aquatique (Stephenson, 1987). L'évolution technologique des traitements en STEP permet un taux d'épuration des rejets directs des ETM en solution compris entre 50 et 90 % (Wiart et Réveillère, 1995; ADEME, 1995 ; Buzier et al., 2006 ; Choubert et al., 2009). Toutefois, il faut souligner que les ETM sont des composés potentiellement toxiques indestructibles. Après avoir été éliminés des eaux usées, ils sont souvent réintroduits dans le système naturel par l'intermédiaire des épandages agricoles. Malgré toute l'attention portée au contrôle des sources anthropiques des ETM, force est de constater que les risques écologiques de contaminations par les ETM sont en augmentation du seul fait de l'accroissement et de la densification des populations urbaines, notamment en zones côtières. Les activités humaines augmentent les concentrations d'ETM dans les cycles naturels. La compréhension des transferts complexes, depuis leur source d'émission jusqu'à leur accumulation dans les organismes vivants, est donc d'une importance capitale pour identifier et quantifier les risques qu'ils représentent pour l'environnement. Pour interpréter correctement le devenir et l'impact environnemental des ETM, leur réactivité biogéochimique doit être comprise et hiérarchisée en fonction de la dynamique des environnements aquatiques principalement caractérisés par les gradients de turbidité, de salinité, et rédox en contexte fluvio-estuarien.

L'objectif de ce Chapitre est de présenter les raisons justifiant le choix des 9 métaux étudiés dans le contexte du fonctionnement de deux STEP majeures d'une ville dont les émissions se déversent dans la partie fluviale d'un estuaire macro-tidal.

- La première étape examinera les cycles, les sources et les impacts naturels et anthropogéniques des ETM ainsi que leur spéciation et leur réactivité pour mieux comprendre les impacts potentiels des ETM entrant dans un milieu aquatique depuis un effluent d'eaux usées.
- La deuxième étape sera consacrée à la description des sources et des propriétés toxiques des ETM étudiés.

- La troisième étape examinera les concentrations et les types de pollutions des ETM enregistrés dans les eaux usées urbaines et, enfin, présentera la stratégie scientifique développée pour qualifier et quantifier les risques environnementaux des rejets des eaux usées urbaines.

I. Cycles biogéochimiques des ETM

1. Cycle et sources des ETM dans l'environnement

Quelles que soient leurs origines naturelles ou anthropiques, les ETM circulent entre les réservoirs des environnements terrestres. Les réservoirs terrestres constituant des sources naturelles de métaux correspondent aux roches magmatiques continentales et océaniques (réservoirs internes) et aux réservoirs d'accumulation externes que sont les sédiments (roches sédimentaires, sédiments et sols) issus de l'érosion chimique et mécanique des réservoirs internes. Les ETM sont présents dans l'hydrosphère (océan, fleuves, lacs, eaux souterraines, glace) sous forme dissoute, particulaire et colloïdale. Les ETM sont présents dans l'atmosphère sous forme particulaire, en aérosols et parfois sous forme gazeuse. La Figure 1-2 montre de façon extrêmement simple, les interactions entre les réservoirs naturels terrestres les plus superficiels et les différentes sources anthropiques.

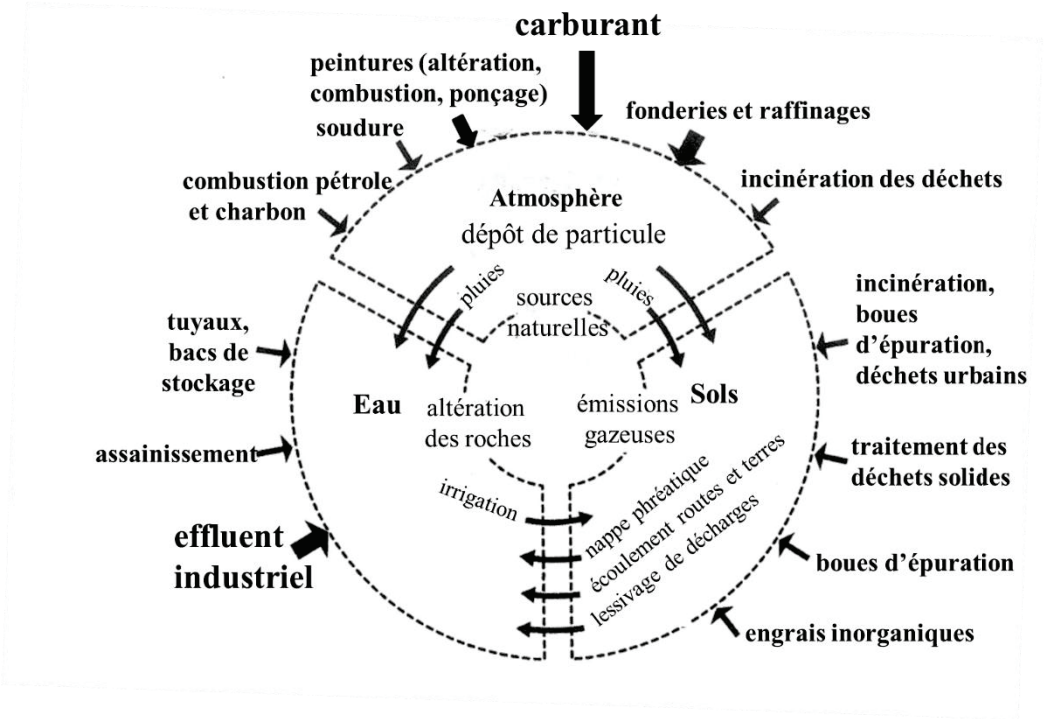


Figure 1-2: *Sources et circulation des ETM (apports naturels internes, anthropogéniques, apports externes) dans l'environnement entre réservoirs naturels du système terrestre (modifié d'après USEPA, 2002)*

A l'échelle terrestre, l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère doivent être considérées comme des réservoirs de transit, en raison des faibles temps de résidence des éléments chimiques en leur sein. Ainsi, la redistribution des éléments chimiques, dont l'eau est le vecteur de transport principal, est contrôlée par la géodynamique externe.

Le cycle de l'eau assure majoritairement la dispersion des ETM d'origine naturelle et anthropique dans les environnements de surface incluant la biosphère. Pour estimer les flux anthropiques des ETM, il faut déterminer à l'échelle d'un bassin versant, les niveaux naturels des concentrations. A titre d'exemple, les concentrations moyennes dans les rivières mondiales sont données pour les 9 ETM étudiés dans la Figure 1-3.

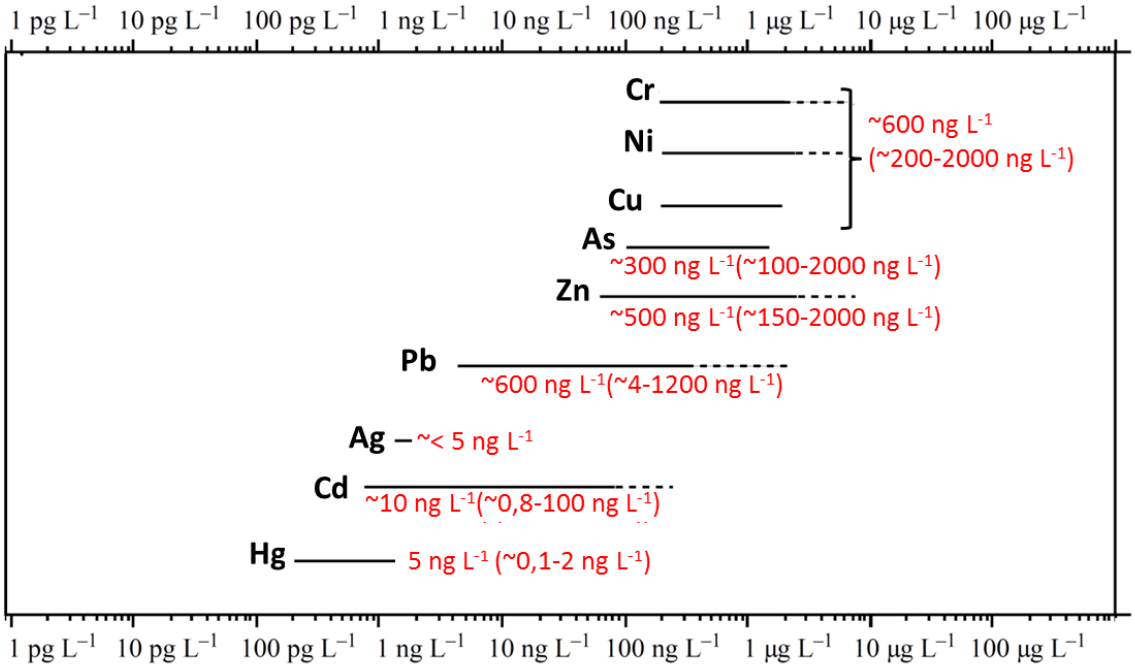


Figure 1-3: *Représentation graphique de l'ordre de magnitude des concentrations d'éléments traces naturels dans les charges dissoutes des fleuves (adaptation de Gaillardet et al., 2003; données argent d'après Shafer et al., 1998; Smith et Flegal, 1993; Wood et al, 2004; données mercure d'après Castelle, 2008).*

Ainsi, les flux de masse des ETM dérivant des activités humaines modifient profondément les cycles biogéochimiques naturels (Tableau 1-1). Il est donc important d'estimer les flux de masse des ETM pour établir un classement générique des différentes activités humaines et de leur potentiel de perturbation des cycles biogéochimiques naturels. Les travaux récents suggèrent que les transferts de masse métalliques d'origine anthropique sont supérieurs ou égaux à ceux d'origine naturelle (Pacyna et Pacyna, 2001). La comparaison des émissions vers l'atmosphère d'ETM d'origine naturelle et anthropique est un bon témoin de l'impact majeur de la dispersion des ETM à l'échelle terrestre (Tableau 1-1). Pacyna et Pacyna (2001) estiment une contribution anthropique comprise entre 25 et 91 %.

Tableau 1-1: *Emissions atmosphériques estimées dans les années 1990 (milliers de tonnes par an; d'après Larrose, 2011; modifié d'après Pacyna et Pacyna, 2001).*

Elément	Emissions anthropiques	Emissions naturelles	Pourcentage anthropique
Arsenic	5	12	29
Cadmium	3,0	1,3	70
Chrome	14,7	44	25
Cuivre	25,9	28	48
Mercure	2,2	2,5	47
Nickel	95,3	30	76
Plomb	119,3	12	91
Zinc	57	45	56

Une fois introduits dans l'environnement aquatique, les ETM peuvent changer de phases (liquides, gazeuses ou solides), changer de spéciations ioniques et de ligands inorganiques et organiques.

Les apports de masse des ETM proviennent de deux types de sources:

- Sources ponctuelles ou concentrées (par ex. industrielles);
- Sources diffuses (par ex. éruptions volcaniques, érosion, émissions des véhicules).

La libération de métaux d'origine urbaine dans l'environnement est complexe, dans la mesure où elle est ponctuelle par endroit et diffuse en d'autres. Les sources ponctuelles majeures en ETM dans les eaux usées urbaines font en général l'objet de régulations, et sont donc facilement quantifiables (Ellis, 1986). En revanche, les sources ponctuelles en provenance

des ménages ou des PME sont à la fois difficilement quantifiables et identifiables. Les sous-produits des eaux usées traitées peuvent être réintroduits dans l'environnement, par exemple par l'utilisation de boues d'épuration dans les composts. Ainsi, les eaux usées (traitées ou non traitées) contribuent de manière importante aux apports diffus des ETM, localement mais aussi à une échelle globale.

2. *Quantification des flux de masse des ETM*

La gestion des contaminations par les ETM en provenance d'un système urbain peut être envisagée par une approche quantitative fondée sur des estimations des flux de masse. Seule la comparaison des flux massiques précis permet de quantifier les rejets d'une ville par rapport aux apports provenant des zones en amont de la ville. Toutefois, la régulation des rejets n'est réellement efficace que si les sources individuelles majeures sont reconnues et quantifiées. Cette approche quantitative est souvent envisagée pour comparer des bassins versants. Lorsque les informations concernant des bassins versants individuels sont obtenues, il est alors possible de les utiliser comme outil de renforcement des politiques de santé de l'environnement et de régulation des pollutions par ETM sur une plus grande échelle (Diamond, 1995).

Rappelons ici que les métaux sont des polluants indestructibles. Ainsi, toute activité produisant du métal induit donc trois types de contaminations (Figure 1-4):

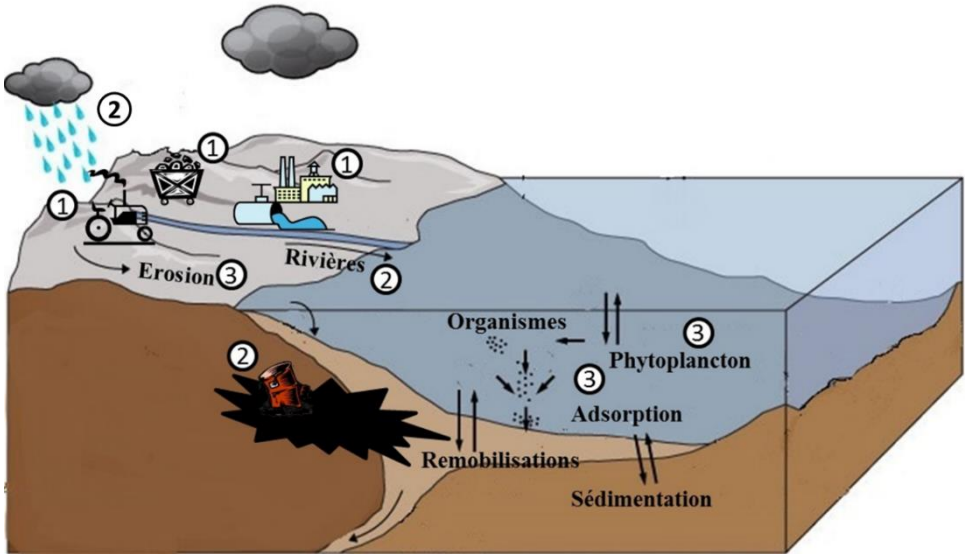


Figure 1-4: *Diagramme montrant les trois types de contamination: 1- primaire (i.e. agriculture, industrie, mine), 2- secondaire (i.e. atmosphère, ruissellement, décharge), 3- tertiaire (i.e. érosion, sédimentation, remise en suspension, réseaux trophiques).*

- primaire: les contaminations par ETM sont produites directement par une activité anthropique (par ex. rejets directs des effluents des STEP)
- secondaire: les contaminations par ETM sont transportées depuis le site de l'activité, via l'eau ou l'air (par ex. rejets des STEP dans les cours d'eau ; suintements des bassins contaminés, rejets aériens des usines),
- tertiaire: les contaminations secondaires sont elles-mêmes remobilisées après que la source fut éliminée (par ex. remobilisations issues d'un effort de remédiation et/ou de l'érosion de sols contaminés ou de sédiments fluviaux).

Il est difficile de déterminer directement un lien entre les flux de masse en ETM et les risques écologiques induits. Les flux de masse sont en général un mélange de multiples contaminations. En milieu aquatique, l'occurrence d'une contamination secondaire et tertiaire dépend non seulement de la source, mais aussi de facteurs environnementaux (par ex. l'hydrodynamisme, la turbidité, la réactivité biogéochimique, la salinité et le pH des eaux de réception).

Les calculs de flux de masse sont fondés sur l'application d'un équilibre de masse systématique. Les unités de flux de masse sont calculées à partir des concentrations d'ETM d'une source multipliées par les flux de masse des eaux de réception (Diamond, 1995; Mackay, 2001). Estimer les flux de masse d'ETM dans un système, et les recouper avec des critères spécifiques du site concerné, permet d'analyser non seulement les problèmes écologiques en cours mais aussi aide à la prédiction de risques futurs (les méthodes de calcul des flux de masse d'ETM seront détaillées et discutées dans le Chapitre 3).

3. Spéciation chimique des ETM et fractionnement

La spéciation des métaux se réfère aux aspects physiques et chimiques d'un élément ; cela incluse l'état d'oxydation, l'état physique ainsi que l'association avec d'autres phases, la stœchiométrie et la coordination (types de ligand; Reeder et al., 2006). Il existe plusieurs définitions des espèces chimiques; la définition retenue par l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est la suivante: «*les complexes chimiques qui se distinguent par*

leur composition isotopique, leur conformation, leur oxydation, leur état électronique ou par la nature de leurs complexes ou de leurs substituants liés par covalence, peuvent être considérés comme des espèces chimiques distinctes» (Templeton et al., 2000). Parmi les aspects chimiques et physiques qui contrôlent la réactivité des ETM, on compte aussi la solubilité et les formes d'assimilation; par conséquent, ils peuvent avoir un effet sur la toxicité (Tessier et Turner, 1995).

La Figure 1-5 montre le potentiel électrique, c'est-à-dire le rapport de la charge (*Z/r*) sur le rayon ionique de nombreux éléments. Les éléments retenus dans cette étude sont solubles dans des eaux douces sous formes ioniques (i.e. Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Cu^{+}) ou sous formes d'oxyanions (i.e. AsO_3^-, CrO_4^{2-}, respectivement anions arséniate et chromate).

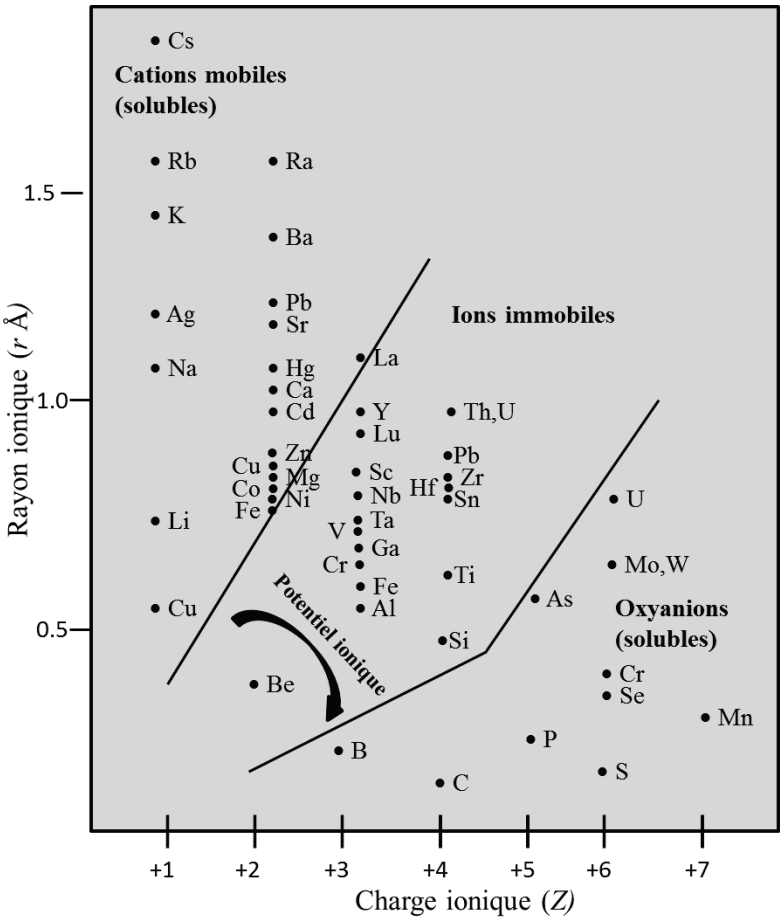


Figure 1-5: *Solubilité des éléments traces en relation avec la charge ionique et le rayon ionique (Z /r) et leurs réactions dans des environnements sédimentaires et hydrogéologiques (d'après Siegel, 2002; fondé sur Goldschmidt, 1937).*

Les ETM se présentent sous deux fractions principales: dissoute et particulaire. Ces deux fractions sont normalement séparées par une filtration à 0,45 µm selon AFNOR (NF EN 872, 2005). On trouve la fraction dissoute dans la fraction inférieure à 0,45 ; la fraction particulaire se situe dans la fraction supérieure à 0,45 µm (Buffle et Leppard, 1995). Cependant, il n'y a pas de séparation absolue entre les fractions dissoute et particulaire. Il existe en effet des nanoparticules et des macromolécules qui peuvent se situer dans les deux fractions (Figure 1-6).

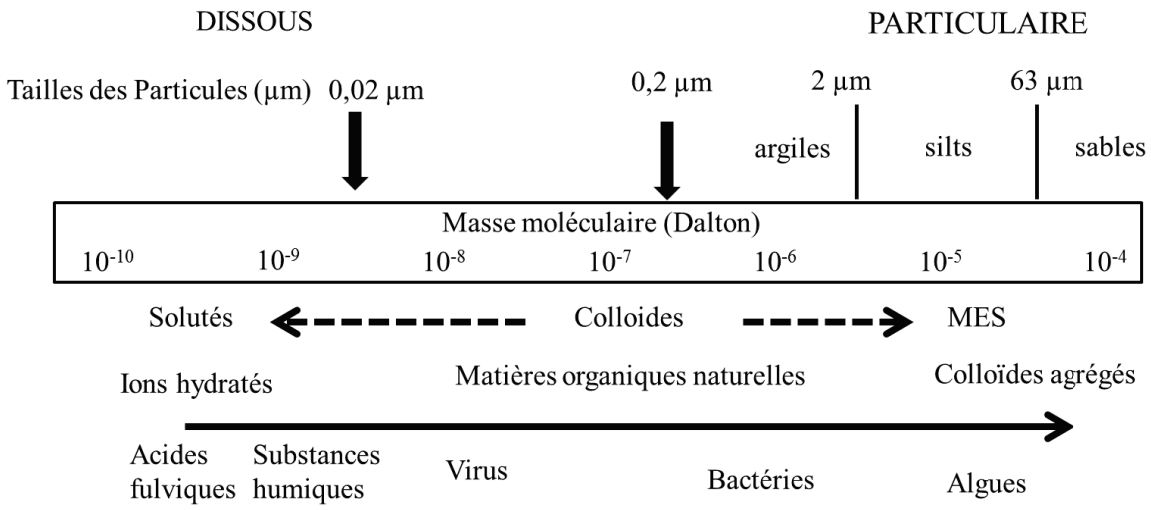


Figure 1-6: *Distribution en taille des différentes particules et colloïdes rencontrés dans le milieu aquatique (Buffle et Van Leeuwen, 1992).*

En conséquence, les deux dernières décennies ont vu se développer une filtration d'un diamètre de 0,2 µm, pour redéfinir la fraction dissoute (Dupré et al., 1999; Blanc et al., 1999; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Olivié-Lauquet et al., 1999; Benedetti et al., 2003). Cette délimitation permet de s'affranchir de la présence de bactéries. Les limites de filtration des ETM sont donc définies artificiellement en trois phases distinctes:

- La phase dissoute dite 'vraie' bien qu'issue d'une filtration <0,02 µm; elle comprend les ions libres, des hydroxydes de fer, des acides fulviques ainsi que des petites molécules (comme les pesticides).

- La phase colloïdale, comprise entre 0,2 µm et 0,02 µm qui inclut des oxy-hydroxydes de fer et manganèse, des substances humiques, des nanoparticules et les virus.

- La phase particulaire, supérieure à 0,2 µm, dont les algues, les bactéries et/ou les argiles et d'autres phases lithiques.

4. Mobilité et processus de transformation des ETM

On appelle « mobilité » la plus ou moins grande capacité des ETM à circuler d'un réservoir à l'autre. Les ETM étudiés dans cette thèse ont la mobilité suivante (Gaillardet et al., 2003):

- très mobiles: As, Cd, Hg;
- modérément mobiles: Cu, Ni;
- non mobiles: Zn, Pb, Cr, Ag.

En tenant compte de toutes ces nuances, la communauté scientifique a établi un ordonnancement général de la mobilité des éléments traces métalliques sous forme inorganique : Hg > Ag >Cd > Cu > Zn > Ni > Pb > Cr > Sn (Smith et Huyck, 1999).

Il est important de préciser ici que ce classement des mobilités demeure un concept théorique. En effet, l'estimation de la mobilité des ETM dépend de nombreuses variables, en constante évolution, ainsi que des conditions environnementales (par exemple le pH, la salinité, la concentration, le substrat de surface, la spéciation de l'élément (Gaillardet et al., 2003). La Figure 1-7 montre que la solubilité et parfois la mobilité des ETM sous forme ioniques simples augmentent avec l'ordre de l'acidification de milieu en conditions oxiques. Pour les oxyanions, l'augmentation du pH est propice à la solubilité du chrome. En milieu réduit, les ETM sont solubilisés, puis immobilisés sous formes de sulfures et/ou de carbonates lors de leur enfouissement sédimentaire.

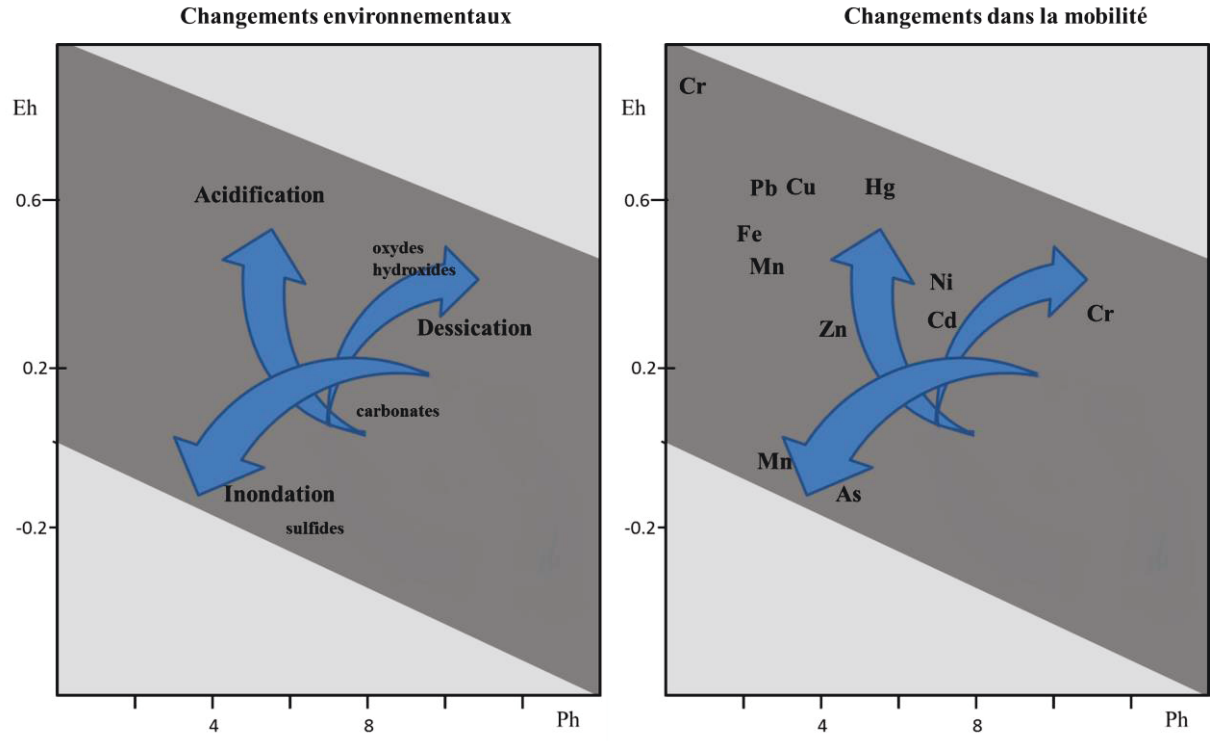


Figure 1-7: *Diagramme Eh-pH (réduction-oxydation potentielle) montrant la relation entre les modifications de l'environnement et les changements de mobilité résultants de certains métaux potentiellement toxiques (d'après Siegel, 2002 ; modifié d'après Förstner, 1987 et Bourg et Loch, 1995).*

La distribution des ETM entre phases particulaire et dissoute peut être modifiée en réponse aux variations des conditions physicochimiques du milieu aquatique. Ce transfert se réalise par différents processus de sorption/précipitation/dissolution/fixation/libération biologique. Ces processus ont lieu dans la colonne d'eau, mais aussi dans les sédiments. Les changements des gradients salins, de redox et de pH sont majoritairement responsables de la réactivité des systèmes aquatiques (échanges entre phases dissoutes et particulaires), provoquant le recyclage des ETM entre les composantes de la phase particulaire *via* ou vers la phase dissoute.

Afin de comprendre les processus biogéochimiques qui contrôlent la distribution des ETM dans les environnements estuariens (et particulièrement dans l'estuaire de la Gironde, Chapitre 2.II), il est nécessaire de caractériser la nature des interactions entre les phases solides et aqueuses (Olsen et al., 1982).

Le processus d'adsorption (ou désorption) est le principal mécanisme d'interaction entre la phase dissoute et la phase particulaire. Ce processus, qui intervient essentiellement par des

interactions de surface, est particulièrement important pour les métaux, car leurs faibles concentrations en phase dissoute inhibent leurs précipitations directes en phases minérales des ETM. On admet généralement que les ETM sont transportés essentiellement sous forme particulaire, adsorbés de manière plus ou moins spécifique entre les composantes de la matière particulaire en suspension. Cependant, il faut noter que la forte réactivité de ces phases à toute modification des conditions environnementales peut entraîner la libération des ETM vers la phase dissoute. Dans la phase dissoute, la plupart des ETM consistent en des complexes hydratés (neutres ou cationiques), formant une coquille de solvatation.

Il existe de nombreuses études qui portent sur la spécificité de l'adsorption des diverses substances minérales vis-à-vis des ETM (Tableau 1-2). Les résultats de ces travaux sont parfois contradictoires, en raison de la complexité et de l'interdépendance des paramètres environnementaux, des propriétés des métaux en solution ainsi que des surfaces absorbantes ; de ce fait, on ne peut réduire le problème à une loi universelle. Ainsi la littérature abonde en différentes séquences d'affinité pour les métaux (Tableau 1-2).

Tableau 1-2: *Compilation des résultats d'études portant sur la sélectivité de différents sortants pour les métaux (d'après Petit, 2003).*

référence	phase	affinité
Kinniburgh et al (1976)	Fe oxide	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co
Kinniburgh et al (1976)	Al oxide	Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd
Pickering et al (1979)	Fe oxide	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co>Sr>Mg
Pickering et al (1979)	Al oxide	Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd>Mg>Sr
Pickering et al (1979)	Mn oxide	Cu>Co>Mn>Zn>Ni
Forbes et al. (1976)	goethite	Cu>Pb>Zn>Co>Cd
Schmitt et al (1991)	goethite	Cu>Pb>Zn>Co>Ni>Mn
Pickering et al (1980)	acide humique	Pb>Cu>Cd=Zn>Ca
Jackson et al (1980)	acide humique	Hg>Co>Cr>Zn>Mn>Cs
Swift et al (1991)	acide humique	Fe(III)>Cu(II)>Zn>Co(II)>Mn(II)
Schnitzer et al (1972)	acide humique	Pb>Cu(II)>Ni>Co>Zn>Cd>Fe(II)>Mn(II)>Mg
Pickering et al (1980)	montmorillonite	Ca>Pb>Cu>Mg>Cd>Zn
Pickering et al (1980)	illite	Pb>Cu>Zn>Ca>Cd>Mg
Pickering et al (1980)	kaolinite	Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd

5. Partage entre la phase particulaire et dissoute

Dans les estuaires et les estuaires fluviaux, l'affinité relative des métaux pour la phase particulaire ou dissoute est un phénomène important (Turner, 1996). Cette affinité peut être quantifiée à partir du coefficient de partage entre les deux phases K_d selon (Equation 1.1):

$$K_d = \frac{\text{masse de métal retenue par le filtre/ masse des particules (mg.kg}^{-1}\text{)}}{\text{masse de métal qui franchit le filtre/ volume d'eau (mg.l}^{-1}\text{)}}$$

K_d (unité = 1L.kg^{-1})

Toutefois, si un litre de solution aqueuse diluée d'une densité proche de 1 (1L ≈ 1kg), *Kd* est alors sans dimension et s'apparente à une constante d'équilibre thermodynamique entre les phases dissoute et particulaire. De nombreuses études font référence au coefficient de partage K_d pour appréhender les processus de désorption et adsorption dans les estuaires. Ainsi, K_d varie de façon importante selon le système considéré (e.g. Turner et al., 1992; Chiffoleau et al., 1994; Monbet, 2001).

6. Effet de la salinité

La distribution des ETM dans les estuaires est issue du mélange des eaux : d'une part les eaux fluviales, et d'autre part les eaux côtières et océaniques. En l'absence de tout processus biogéochimique, on peut établir une relation linéaire entre la concentration de l'élément et la salinité. Cette relation repose également sur l'absence de puits et de sources de métaux dans l'estuaire, ainsi que sur une composition constante des eaux sur une durée égale au temps de résidence des eaux dans l'estuaire. Les diagrammes (Figure 1-8) représentent les concentrations en métaux dissous en fonction de la salinité; on peut alors caractériser le comportement des métaux le long du gradient de salinité estuarien (Boyle et al., 1974). On appellera «conservatifs» les comportements des métaux quand les concentrations suivent la droite de dilution théorique ; pour des concentrations supérieures ou inférieures à cette droite, les comportements des métaux sont dits «non conservatifs» (Figure 1-8). Des concentrations supérieures à la droite théorique de dilution (DTD) indiquent une addition, alors que des concentrations inférieures à la DTD indiquent une soustraction. L'addition correspond au passage des ETM de la phase particulaire

vers la phase dissoute et inversement, la soustraction correspond au passage de la phase dissoute vers la phase particulaire (Figure 1-8).

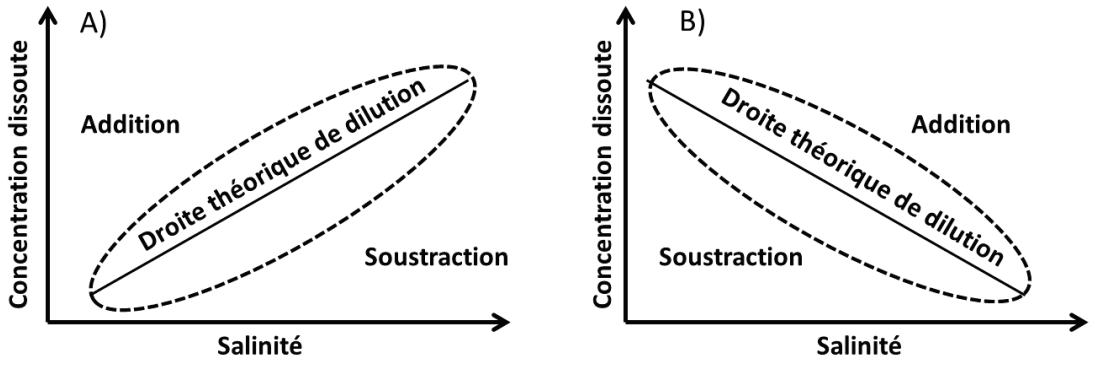


Figure 1-8: *Droite de dilution théorique et processus d'addition et de soustraction pour un élément plus concentré en milieu marin (A) et plus concentré en milieu fluvial (B; modifié d'après Boyle et al., 1974).*

7. Rôles de la turbidité et de la matière organique

Dans les estuaires, la zone de turbidité maximum est généralement une zone de forte dégradation de la matière organique (MO) par les bactéries, dans laquelle la consommation en oxygène est très élevée. La MO présente une aptitude particulière pour complexer les ETM (Davis, 1984; Wells et al., 1998; Masson, 2007). Ainsi, les processus de dégradation et de floculation dans l'estuaire affectent qualitativement la MO (Sholkovitz et al., 1978; Wen et al., 1997; Abril et al., 2002; Lemaire et al., 2002; Point, 2004; Masson, 2007) et peuvent directement influencer la spéciation des ETM. L'effluent d'eaux usées contribue potentiellement aux apports de masse de MO sous la forme de carbone organique (CO, Lanoux, 2013). La dégradation de la MO peut aussi influencer localement les conditions physicochimiques, comme le potentiel redox ou le pH, et ainsi provoquer indirectement des modifications entre les différentes phases des ETM.

II. ETM étudiés: sources et toxicité

On s'intéressera tout d'abord aux 8 ETM, arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb) et zinc (Zn), considérés comme des substances dangereuses par l'arrêté du 30 juin 2005 du Programme National d'Action contre la Pollution des Milieux Aquatiques (NQE 2008/105 /CEE). Mercure, Ni, Cd et Pb sont aussi considérés comme des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne (DCE, 2000/60/CE). Ces éléments présentent chacun une toxicité potentielle et réelle au sein du bassin versant. En plus des huit ETM ci-dessus, ce travail s'intéresse à l'argent (Ag). L'argent est décrit comme un polluant émergent en raison d'usages industriels et domestiques en augmentation (Figure 1-9; Lanceleur et al., 2011a, 2011b).

Figure 1-9: *Produits courants contenant du nanoargent (source: Friends of the Earth).*

De plus, les études portant sur sa toxicité montrent que Ag peut avoir des conséquences sur un écosystème donné même après que la source de la pollution a été éliminée (Flegal et al., 2007). C'est pour cette raison qu'il est essentiel de l'inclure lors de l'analyse des pollutions métalliques d'origine urbaine. Le Tableau 1-3 présente une compilation des sources naturelles et anthropiques ainsi que les formes les plus communes présentes dans les déchets urbains des 9 ETM étudiés dans ce travail. Ici, le terme «sources naturelles» fait référence à la forme minérale la plus communément rencontrée dans les gites métallifères (qui correspond à des concentrations naturelles suffisamment élevées pour être exploitables). Le terme «sources anthropiques» fait référence aux multiples sources depuis l'extraction des minerais jusqu'aux rejets, issus de l'utilisation par l'homme de nombreux produits finis. La troisième colonne du

Tableau 1-3 liste les formes solubles, libres ou complexées sous lesquelles les ETM sont rejetés dans l'environnement.

Tableau 1-3: *Les 9 ETM étudiés, sources naturelles, sources anthropiques et formes communes dans les déchets industriels urbains (d'après Andriano, 2001; Mandarino et Back, 2004; modifié d'après Sparks, 2005).*

Elément	Sources naturelles	Sources anthropogéniques	Formes communes dans les déchets industriels et urbains
Argent	Métal libre (Ag), chlorargyrite (AgCl), acanthite (Ag_2S), cuivre, plomb, minerai de zinc	Mines, industrie photographique les nanotechnologies, l'industrie alimentaire et cosmétique, et les applications médicales	Métal Ag, Ag-CN complexes, Ag halogénures, Ag thiosulfates
Arsenic	Arséniures et arséniates, minerai sufuré (arsenopyrite), arsenolite (As_2O_3), gaz volcaniques, sources géothermales	Industrie pyrométallurgique, terrils et résidus miniers, fonderie, conservation du bois, combustibles fossiles, fumiers de volaille, pesticides, décharges	As oxydes (oxyanions, formes organo-métalliques, $H_2AsO_3CH_3$ (acide méthylarsenique), $(CH_3)_2$-AsO_2H (acide diméthylarsenique)
Cadmium	Carbonate et minerai sulfuré de zinc, carbonate et minerai sulfuré de cuivre	Mines et fonderies, finissage du métal, plasturgie, microélectronique, fabrication de batteries, décharges et élimination des déchets, engrais phospatés, boues d'épuration, ferrailles	Cd^{2+} ions, Cd halogénures et oxydes, Cd-CN complexes, $Cd(OH)_2$ boues
Chrome	Chromite ($FeCr_2O_4$) eskolaite (Cr_2O_3)	Finissage du métal, plasturgie, usines de traitement du bois, tanneries, industrie pyrométallurgique, décharges, ferrailles	Cr métal, Cr oxydes (oxyanions), Cr^{3+} complexes avec ligands organiques/inorganiques, Cr hexavalent
Cuivre	Métal natif (Cu), chalcocite (Cu_2S), chalcopyrite ($CuFeS_2$)	Mines et fonderies, finissage du métal, microélectronique, traitement du bois, décharges et élimination des déchets, industrie pyrométallurgique, lisier de porc, pesticides, ferrailles, drainage, les eaux usées domestiques, les boues d'épuration	Cu métal, Cu oxydes, Cu complexes humiques, alliages, Cu ions
Mercure	Métal natif (Hg), cinabre (HgS), dégazage de l'écorce terrestre et des océans	Mines et fonderies, industrie de l'électrolyse, plasturgie, décharges et élimination des déchets, industrie des pâtes à papier, fongicides	Complexe organo-Hg, Hg halogénures et oxydes, Hg^{2+}, $(Hg_2)^{2+}$, Hg^0
Nickel	Minéraux ferro-magnésiens, minérais sulfurés ferreux, pentlandite	Industrie du fer et de l'acier, mines et fonderies, finissage du métal, microélectronique, fabrication de batteries	Ni métal, Ni^{2+} ions, Ni amines, Ni alliages
Plomb	Galène (PbS)	Mines et fonderies, industrie du fer et de l'acier, raffineries, industrie de peintures, échappements automobiles, plomberie, fabrication de batteries, boues d'épuration, décharges et élimination des déchets, pesticides, ferrailles	Pb métal, Pb oxydes et carbonates, Pb-métal-oxyanion complexes
Zinc	Sphalérite (ZnS), willemite (Zn_2SiO_4), smithsonite ($ZnCO_3$)	Mines et fonderies, finissage du métal, textiles, microélectronique, décharges et des déchets, industrie pyrométallurgique, boues d'épuration, pesticides, ferrailles, la corrosion des toitures et des canalisations d'eau, et de l'usure des pneus (Gromaic-Metz, 2000).	Zn métal, Zn^{2+} ions, Zn oxydes et carbonates, alliages

Les effets toxiques à long terme d'une ingestion excessive ou d'une déficience en micronutriments essentiels ou en métaux non-essentiels potentiellement toxiques peuvent être chroniques ou aigus; ils peuvent être mutagènes (mutation génétique), cancérogènes, tératogènes (anomalies du développement) et affectent le métabolisme ainsi que les processus d'élimination. Le Tableau 1-4 montre le caractère essentiel et/ou toxique réel ou potentiel des ETM.

Tableau 1-4: *Les 9 ETM étudiés, leur rôle métabolique, toxicités réelles ou potentielles (d'après Siegal, 2002; modifié d'après Fergusson, 1990 et Merian, 1991).*

Argent	Non-essentiel . Non-Toxique pour les hommes. Toxique pour les organismes aquatiques, L'argent fait aussi courir un risque subléthal sur la reproduction des organismes aquatiques.
Arsenic	Essentiel. Toxique
Cadmium	Non-essentiel. Toxique.
Chrome	Essentiel. Essentiel à faibles concentrations mais toxique à niveaux élevés. Cr^{VI} est extrêmement soluble, toxique et concérogène. Cr^{III} est modérément soluble et relativement non-toxique.
Cuivre	Essentiel. Nutriment essentiel mais toxique en excès.
Mercure	Non-essentiel. Toxique. L'intoxication provoque la neuropathie à long terme. Extrêmement bio-accumulable.
Nickel	Essentiel pour les plantes, potentiellement pour les animaux et les humains. Potentiellement toxique.
Plomb	Non-essentiel et toxique.
Zinc	Elément trace essentiel pour la croissance, le développement et la reproduction.

1. L'argent (Ag)

L'argent est un polluant émergent utilisé dans de nombreuses applications : nanoparticules, applications industrielles ou médicales. Dans les années 1980, l'industrie photographique était responsable de la majorité de la consommation de Ag via la fabrication de pellicules et de produits destinés à la radiographie (Eisler, 1996; Tableau 1-3). Plus récemment, de nouvelles applications, telles que les nanotechnologies, l'industrie alimentaire et cosmétique, et les applications médicales participent à l'augmentation de la consommation de Ag. (Rai et al., 2008; *The Pew Charitable Trusts*, 2011; Tableau 1-3). Il est de ce fait considéré comme un indicateur de pollution urbaine. L'état actuel des connaissances sur Ag restent limité, notamment en ce qui concerne sa présence émergeante et ses effets possibles sur l'environnement de Ag en provenance de ces applications nouvelles (Lanceleur et al., 2011b).

Les formes solubles en eau douce sous forme de nitrate d'argent ($AgNO_3$) et l'ion d'argent libre (Ag^+) sont extrêmement toxiques pour les organismes aquatiques (Bryan and Langston, 1992; Lanceleur et al., 2012). En eau salée, Ag est stabilisé en phase dissoute sous forme chlorurée ($AgCl_2^0$, $AgCl^+$,...).

2. L'arsenic (As)

L'arsenic est l'élément présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, c'est un métalloïde (Figure 1-1). Par simplification, As est référencé sous le sigle ETM dans cette étude. La source majeure de As dans les environnements aquatiques dérive majoritairement du lessivage des roches et des sédiments. (Robertson, 1989; Tableau 1-3). La présence naturelle de As dépend donc de la géologie locale, de l'hydrologie ainsi que des caractéristiques géochimiques du bassin versant (Jain et Ali, 2000). La mobilité et la disponibilité de As sont complexes, dépendant fortement des conditions d'oxydoréduction. L'intoxication à As est mondialement connue (Nagy et Korom, 1983). Une exposition à As peut provenir de la contamination des eaux souterraines ou par le biais de l'activité industrielle. La forme la plus commune d'intoxication provient de l'ingestion d'aliments ou de boissons contaminées. As inorganique est cent fois plus toxique que la forme organique (Smith et al., 1992). As trivalent (As (III)) est considéré comme étant plus toxique que As (V) par l'Académie Nationale des Sciences américaine (1977). La réponse toxique à l'intoxication inclue perte d'appétit, crampes, vomissements et déshydratation. Une exposition chronique engendre des symptômes variés, comme l'eczéma, la chute des cheveux et des ongles, une affection de la peau sur les mains et les pieds (hyperkératoses), ainsi que des cancers des poumons, de la peau, des reins et du foie. (Holmquist, 1951; Done et Peart, 1971; USEPA, 1971).

3. Le cadmium (Cd)

Le cadmium n'a aucune fonction métabolique pour le corps humain (Tableau 1-4). Bien que Cd soit un ETM non-essentiel, des études récentes montrent que certains phytoplanctons ont une anhydrase carbonique qui dépend de Cd (Cullen et al., 2003; Lane et al., 2005). Il est, dans la plupart des cas, très toxique sous toutes ses formes et peut provoquer des atteintes rénales, pulmonaires et osseuses lors d'une exposition chronique, et serait aussi un facteur de stérilité (Lee et White, 1980; Hallenbeck, 1984; Nishijo et al., 1995). Le cadmium se concentre dans les reins, le foie ainsi que d'autres organes; il est considéré comme étant plus toxique

encore que le Pb ou Hg. Il est toxique à partir de niveaux dix fois inférieurs à ceux de Pb, Hg, de Al ou de Ni.

4. *Le chrome (Cr)*

Pour le métabolisme de l'insuline, Cr (CrIII) est un nutriment essentiel pour l'être humain et les animaux (Tableau 1-4). Sa toxicité dépend de son état d'oxydation (Katz and Salem, 1993). En général, Cr(III) est largement moins toxique que Cr(VI). Il a été montré que Cr(VI) présente un certain nombre d'effets indésirables qui vont de simples démangeaisons au cancer (Costa, 1997). Le chrome rend les poisons plus vulnérables aux infections; à concentration élevée, Cr peut avoir un effet néfaste et/ou s'accumuler dans divers tissus chez les poissons et des invertébrés (Khangarot et Tripathi, 1990). En général, les invertébrés tels que les vers polychètes, les insectes et les crustacés sont plus sensibles aux effets toxiques du chrome que les vertébrés. Pratiquement tout le chrome hexavalent dans l'environnement provient des activités anthropiques.

5. *Le cuivre (Cu)*

Le cuivre a trois états d'oxydation: métal solide (Cu (0)), cuivre monovalent (Cu (I)), et ion cuprique (Cu (II)). Le cuivre ne devient toxique pour l'homme qu'à des concentrations élevées (Tableau 1-4); certaines recherches semblent indiquer qu'il n'est assimilable par les organismes vivants que sous forme soluble (Stiff, 1971; Hodson et al., 1979). Il est considéré comme relativement non-toxique pour les mammifères (Flemming and Trevors, 1989) ; en revanche, il est extrêmement toxique pour le biota aquatique. La limite de tolérance pour les mammifères est jusqu'à cent fois supérieures à celles des poisons et des crustacés (Förstner et Wittman, 1979).

6. *Le mercure (Hg)*

Le mercure est le seul métal à l'état liquide aux conditions standard de température et de pression. Il se volatilise rapidement. La plupart des composés de Hg (I) ne sont pas solubles dans l'eau. Toutefois, les chlorures de Hg (I) sont les composés de Hg (I) les plus communs et les plus solubles. Les composés de Hg (II) sont des agents d'oxydation forts et sont très corrosifs. Ils sont rouge, jaune ou sans couleur. Les oxydes de Hg (II) et les chlorures de Hg (II) sont les composés de Hg (II) les plus fréquents en laboratoire. Tous ces composés ont en commun d'être toxiques (Fitzgerald, 1998). Les composés solubles sont plus toxiques que les

autres (Cossa et al., 1990). Il est toxique pour les organismes aquatiques à de très faibles concentrations ($pg.L^{-1}$ ou $ng.L^{-1}$), plus particulièrement sous sa forme méthylée, la plus bioaccumulable (Cossa et al., 1990, 1996). Les expositions à Hg à haut degré peuvent affecter le cerveau, le cœur, les reins, les poumons et le système immunitaire. Les poissons et oiseaux sont les êtres vivants les plus exposés au mercure dans les écosystèmes aquatiques. De la même manière, les prédateurs qui notamment mangent du poisson sont particulièrement exposés. Lorsque les degrés d'exposition sont élevés, les effets de Hg incluent une réduction de la reproduction, un ralentissement de la croissance et du développement, des conduites anormales et enfin, la mort.

7. *Le nickel (Ni)*

Le nickel n'est pas considéré comme un élément essentiel pour les êtres humains, mais certaines études semblent montrer qu'il joue un rôle prépondérant dans l'hématopoïèse avec la vitamine B12 – bien que de très faibles doses soient nécessaires (Guttormsen et al., 1996; Stangl et al, 2000). Le nickel peut être absorbé par ingestion, contact cutané et inhalation. De très faibles doses sont suffisantes pour créer des troubles digestifs et des dermatites par contact. Une exposition chronique peut provoquer des cancers de l'estomac ou des poumons (Lewtas, 2007). La biodisponibilité de Ni pour les organismes et les processus biochimiques afférents dépend fortement de sa forme chimique et physique.

8. *Le plomb (Pb)*

Du fait de son utilisation ancienne, depuis l'Antiquité, les sources de contamination au Pb sont nombreuses. Le plomb ne possède pas de fonctions biologiques mais son utilisation est cependant largement répandue, malgré sa grande toxicité pour l'homme (Tableau 1-4). Le plomb est un métal qui affecte toute les fonctions métaboliques du corps humain. Certains de ses effets les plus sérieux touchent ainsi les systèmes hématopoïétique, nerveux et reproductif, ainsi que l'appareil urinaire (Langrigan et al., 1990). L'intoxication au Pb provient généralement d'une ingestion orale et de l'absorption de Pb par la paroi intestinale. Le plomb peut aussi être transmis au cours d'une grossesse par la mère à l'embryon ou au fœtus, pouvant provoquer un avortement prématuré, la mort du fœtus ou des retards psychomoteurs et des affections tératogènes chez l'enfant (Graziano et al., 1990).

9. Le zinc (Zn)

Le zinc est l'un des métaux traces les plus essentiels à la nutrition humaine (Tableau 1-4). Il joue un rôle important dans le système immunitaire, le système reproductif et de nombreux autres processus physiologiques, dont le système de défense par antioxydants (Salgueiro et al., 2000). Chez l'homme, le déficit de Zn est devenu un problème mondial, en particulier dans les pays en voie de développement (Prasad, 1991). Toutefois, de fortes teneurs en Zn dans les organismes inhibent le fonctionnement des métalloprotéines.

III. ETM dans les eaux usées urbaines

1. Les sources de pollution

On peut séparer les sources de pollution des ETM dans les eaux usées urbaines en trois groupes:

1. les sources domestiques (par ex. fèces, urine, eau du robinet, produits alimentaires, produits de soins, détergents);
2. les sources industrielles et commerciales (par ex. industrie métallurgique, manufactures, papèteries, entreprises de nettoyage, hôpitaux, laboratoires);
3. les ruissellements urbains (par ex. routes, bâtiments, toits, sols et dépôts atmosphériques).

La Figure 1-10 montre les apports, sorties et voies de pénétration des métaux d'origines anthropiques et naturelles dans un système urbain.

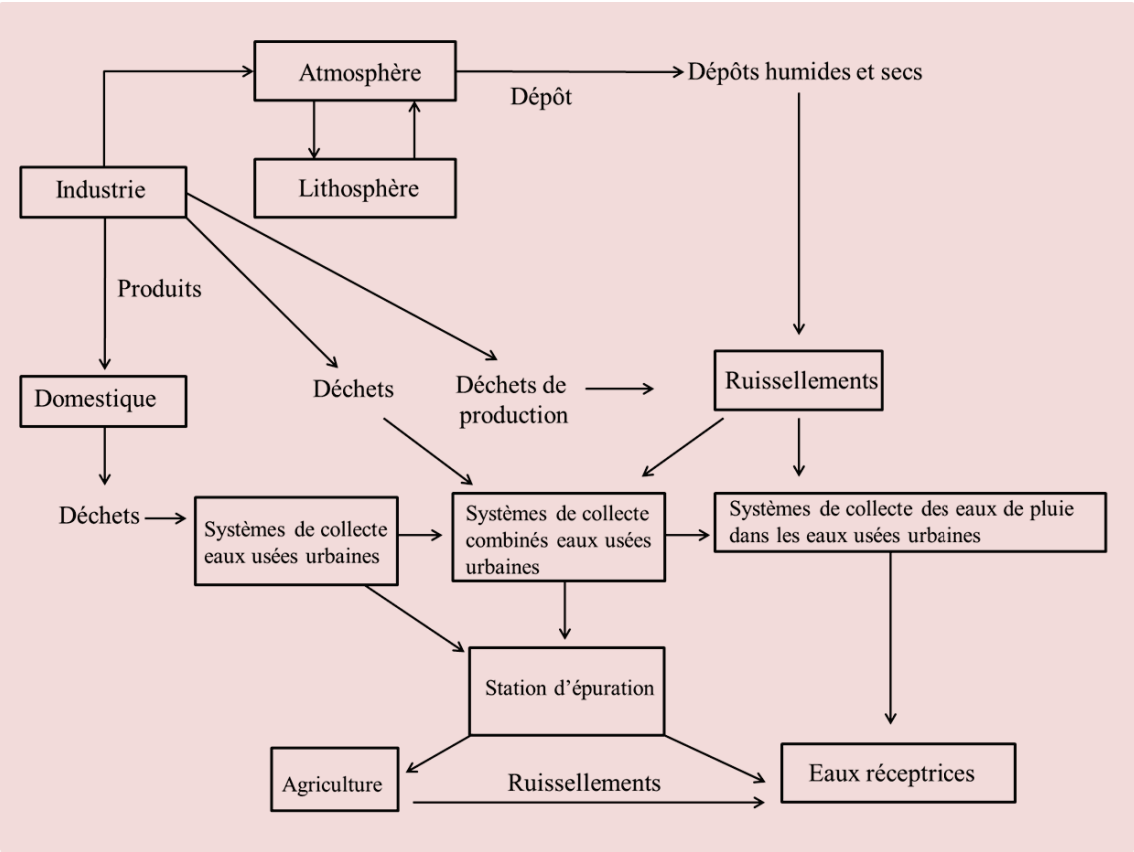


Figure 1-10: *Apports, sorties et voies de pénétration des ETM dans un système urbain (d'après Lester, 1987).*

Il est important de comprendre que, bien que l'origine des métaux contenus dans les eaux usées soit en général séparée en trois groupes (domestique, industrielle, ruissellement), les systèmes de collecte des eaux usées subissent également des émissions polluantes d'origine illicite. De ce fait, il est fréquent que les métaux aient une origine aléatoire non répertoriée. Pour le Cr, Ni et Zn présents dans les eaux usées de diverses origines en France (Tableau 1-5; ADEME, 1995), le pourcentage en provenance d'une source non-identifiée peut représenter plus que la somme de l'ensemble des autres sources. Lorsque l'on compare les pourcentages de métaux dans les eaux usées pour les sources identifiées, Cu et Zn sont fréquents dans les émissions domestiques ; Cd ; Cr et Hg sont plus fréquents dans les émissions commerciales ; Pb, dans les ruissellements urbains (Tableau 1-5; ADEME, 1995).

Tableau 1-5: *Pourcentage des ETM potentiellement toxiques dans les eaux usées de sources diverses en France (ADEME, 1995).*

Elément	Eaux usées domestiques	Eaux usées commerciales	Ruissellements urbains	Non identifié
Cd	20	61	3	16
Cu	62	3	6	29
Cr	2	35	2	61
Hg	4	58	1	37
Pb	26	2	29	43
Ni	17	27	9	47
Zn	28	5	10	57

L'origine spécifique des ETM provenant de l'un des trois groupes répertoriés (domestique, commercial, ruissellement) est difficilement traçable, pour de multiples raisons. Ainsi, l'origine des ETM en provenance des eaux usées domestiques dépend, sans y être limitée, des facteurs suivants :

- la consommation d'eau dans le foyer;
- l'infrastructure des systèmes de plomberie et de chauffage ;
- les produits utilisés dans le foyer;
- le système de recyclage des eaux.

Le Tableau 1-6 présente un récapitulatif des différentes sources domestiques d'ETM dans les eaux usées.

Tableau 1-6: *Sources domestiques d'ETM potentiellement toxiques dans les eaux usées européennes (d'après ECR, 2001 et Lester, 1987; modifié d'après WRc, 1994).*

Produit	**Ag**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Amalgames, plombages et thermomètres						√			
Produits ménagers				√	√				
Cosmétiques et shampooings	√		√	√	√	√	√	√	√
Désinfectants et biocides	√					√			
Extincteurs				√					
Carburants					√	√		√	√
Encres					√				
Lubrifiants				√				√	√
Médicament et pommades	√	√			√	√			√
Compléments de santé	√			√	√				√
Produits alimentaire		√			√			√	√
Huiles et lubrifiants				√	√			√	√
Peintures et pigments		√	√	√	√	√	√	√	√
Photographie (particuliers)	√			√		√			
Cirages et vernis	√				√				√
Pesticides et produits de jardinages			√	√	√	√		√	
Lessives en poudre			√					√	√
Agents de conservation du bois		√			√			√	
Autres sources									
Fèces et urine		√	√	√	√	√	√	√	√
Eau du robinet			√	√	√			√	√
Traitement de l'eau et chauffages			√		√		√	√	√

En ce qui concerne les eaux commerciales, les principales sources d'ETM dépendent, sans y être limitées, des facteurs suivants :

- la taille, le type et l'intensité de l'activité commerciale;
- l'infrastructure de plomberie et de chauffage;
- le système de recyclage des eaux;
- les rejets accidentels;
- les méthodes d'entretien;
- le type de produits utilisés et rejetés.

D'une manière générale, les données concernant les ETM d'origine commerciale et provenant des établissements de santé sont limitées. Cependant, en 1999 Anjou Recherche (Viola Water, 2010) a classé les sources commerciales des polluants présents dans les eaux

usées en y incluant les ETM. Ainsi, dans la région de Louviers (département de l'Eure, en Haute Normandie), 53 établissements commerciaux et institutions urbaines étaient des sources potentielles de Cd ; 168 de Cr ; 147 de Cu ; 35 de Ni ; 167 de Hg ; 50 de Pb ; 63 de Zn. De telles études de cas permettent de mieux comprendre quelles mesures doivent être prises pour diminuer les sources commerciales d'ETM dans les systèmes urbains.

Le Tableau 1-7 présente une estimation des concentrations de métaux de sources commerciales diverses, dans plusieurs pays européens (ECR, 2001). Il est difficile de comparer les différences en concentrations des ETM d'un pays à l'autre en raison des écarts de populations ainsi que des disparités en termes industriels et économiques. A titre d'exemple, on sait que la Grèce à d'importantes activités liées à la tannerie, ce qui explique des concentrations de Cr particulièrement importantes.

Tableau 1-7*: *Sources commerciales d'ETM potentiellement toxiques dans les eaux usées de différents pays européens (modifié d'après ECR, 2001).

Elément	Pays	Industrie	Effluent Industriel (µg L^{-1})	Référence
Cd	Allemagne	Tous secteurs	3-1250	Wilderer et al., 1997
	Grèce	Produits pétroliers	300-400	NTUA,1985
Cu	Allemagne	Tous secteurs	37-26000	Wilderer et al., 1997
	Grèce	Industries métallurgique et électrique	5000-10000	NTUA,1985
	Italie	Ateliers de galvanisation	20500	EBAV, 1996
		Atelier d'orfèvres et bijouteries	700-1900 (max 13300)	
Cr	Allemagne	Tous secteurs	10-20100	Wilderer et al., 1997
	Grèce	Industries métallurgique et électrique	500-13400	NTUA,1985
		Tanneries	100-7000000	EBAV, 1996
	Italie	Ateliers de galvanisation	16000	
Pb	Allemagne	Tous secteurs	<50-13400	Wilderer et al., 1997
	Grèce	Industries métallurgique et électrique	500	NTUA,1985
	Italie	Ateliers de céramique et photocéramique	6000	EBAV, 1996
Ni	Allemagne	Tous secteurs	<10-7300	Wilderer et al., 1997
	Grèce	Industries métallurgique et électrique	500-14500	NTUA,1985
	Italie	Ateliers de galvanisation	19700	EBAV, 1996
Zn	Allemagne	Tous secteurs	30-133000	Wilderer et al., 1997
	Grèce	Industries métallurgique et électrique	60-2830	NTUA,1985
	Italie	Atelier d'orfèvres et bijouteries	1000 (max 7000)	EBAV, 1996
As	Espagne	Usines de papèterie	3,4	Navarro et al., 1993

Enfin, l'origine des ETM en provenance du ruissellement urbain dépend, sans y être limitée, des facteurs suivants:

- la pollution des routes et des véhicules automobiles
- la dégradation des matériaux de toitures
- la construction et les activités humaines
- les ordures
- la végétation
- l'érosion des sols
- les dépôts atmosphériques

Au nombre des difficultés qui existent à comparer les origines des ETM contenus dans les précipitations urbaines, on trouve : des différences dans les caractéristiques de captage, dans les méthodes d'échantillonnage, dans la période considérée, ainsi que d'autres variations en fonction du site étudié. Garnaud et al. (1999) ont tenté une étude comparative des sources principales des pollutions par ETM dans les précipitations d'un bassin urbain (Figure 1-11). Les ruissellements des eaux de pluie ont été collectés et analysés en divers points du système urbain. Les concentrations en métaux ont été classées comme suit : Cd << Cu < Pb << Zn avec des concentrations supérieures pour le Zn et Pb dans les ruissellements de toitures (ECR, 2001; Garnaud et al., 1999; Figure 1-11).

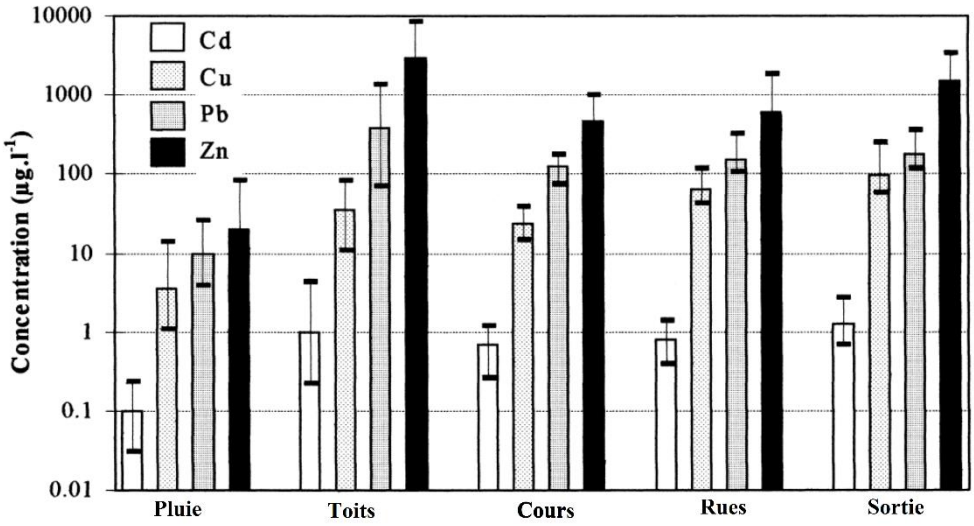


Figure 1-11: *Concentrations de métaux d'après l'origine des ruissellements dans le quartier du Marais à Paris, un bassin versant urbain (modifié d'après Garnaud et al., 1999).*

Les dépôts atmosphériques des ETM ont généralement lieu au début des précipitations. Les concentrations en ETM issues de la corrosion et du ruissellement des toitures sont un à deux ordres de grandeur supérieures à celles des eaux de pluie (Garnaud et al., 1999). Les concentrations en ETM résultant du ruissellement des cours et jardins et des chaussées augmentent avec la durée de la période sèche antérieure et avec la densité du trafic local (Ball et al., 1998).

Les trois sources principales des ETM dans les eaux usées urbaines vont probablement être modifiées dans un futur proche. Il est possible que les ETM d'origine industrielle et issue de ruissellements diminuent avec l'accroissement des contrôles réglementaires. L'importance des sources domestiques devrait donc croître, car elles sont plus complexes à réguler. Ce phénomène est déjà à l'œuvre, comme démontré par une étude menée sur dix ans en France dans la région du Rhin (*Commission Internationale pour la Protection du Rhin*, 1999). L'étude révèle une baisse des ETM des eaux usées en corrélation à des processus de prétraitements, une amélioration des technologies de traitements et une utilisation raisonnée des substances prioritaires. Toutefois, le développement de nouvelles technologies (voltaïques, communications, robotiques, nanoparticules,…) risque de faire augmenter les concentrations des ETM dits «rares» dont les comportements dans le milieu naturel sont très mal documentés. De plus, la détermination de certains ETMs rares au niveau infra-trace nécessitera des développements technologiques analytiques significatifs.

2. Concentrations ETM dans les eaux usées urbaines

Bien que l'intérêt pour les ETM dans les eaux usées urbaines ait rapidement augmenté au cours des dernières années en raison notamment des avancées législatives à leur propos, l'information les concernant demeure limitée. De plus, on rappellera que plus de 90 % des eaux usées dans le monde ne sont nullement traitées et se voient rejetées directement dans l'environnement. Le niveau de concentration est important car il témoigne du potentiel d'impact local sur les eaux réceptrices en aval (effet panache). Il est de plus très complexe de comparer les concentrations des ETM d'une station d'épuration à l'autre, en raison principalement de disparités dans les périodes d'échantillonnage, les populations de référence, les degrés d'activités industrielles et domestiques, les techniques d'analyse et les limites de détection. Tout système de comparaison doit donc être envisagé avec précaution. Le Tableau 1-8 est une compilation établie pour ce travail, dans laquelle on trouvera les concentrations des

ETM potentiellement toxiques présents dans les affluents (entrée) et les effluents (sortie) de différentes STEP.

Tableau 1-8: *Concentrations moyennes des affluents et effluents (en µg.L^{-1}) de différentes STEP dans le monde.*

Mean Influent Concentrations (µg.L^{-1})	**Fraction**	**Ag**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Hg**	**Réference**
Seine-Aval (Paris, France)	Total	-	-	0.7	9.2	63	11	18	-	-	Buzier et al, 2006,
St. Thibault de Vignes (Paris, France)	Total	-	-	0.7	10	117	23	20	-	-	Buzier et al, 2011
Paris (9 WWTPs)	Total	-	-	0.6	19	75	11	13	-	-	Buzier et al, 2011
France	Total			6-85		-	-	51-630	-	1-8	ADEME, 1995; Legret, 1999
located in UK	Total	-	-	0.4	-	180	-	-	150	-	Rule et al., 2006
Burska City, Turkey	Total	-	-	19	1086	60	100	84	533	-	Üstün, 2009
Thessaloniki, Greece	Total	-	-	3.3	40	79	770	39	470	-	Karvelas et al., 2003
Greece	Total	-	-	<1	-	<100	-	<1-5000	450-3200	<1-3	Greek Report, 2000
Wisconsin, USA	Total	46	5.1	0.4	8.7	77	7.4	7.1	97	-	Schafer et al., 1998
Austria	Total	-	-	30	7100	120	<40-170	-	1000	<10	Hohenblum et al., 2000*
Germany	Total	-	-	0.4	-	-	-	81	-	0.6	Raach et al., 1999; Wilderer et al., 1997
Italy	Total	-	-	<5	<20	20-900	<50	<20	100-900	<1	Braguglia, et al., 2000
Spain	Total		2.2	-	-	-	-	10-64	2.2	-	Cabrera et al., 1995
Seine-Aval (Paris, France)	Dissolved	-	-	<0.5	3.5	5.3	8.5	<6.0	-	-	Buzier et al, 2006
St. Thibault de Vignes (Paris, France)	Dissolved	-	-	<0.5	2.1	4.3	14	<6.0	-	-	Buzier et al, 2011
Paris (9 WWTPs)	Dissolved	-	-	<0.5	2.2	7.1	6.1	<6.0	-	-	Buzier et al, 2011
Mean Effluent Concentrations (µg.L^{-1})	**Fraction**	**Ag**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Hg**	**Réference**
Seine-Aval (Paris, France)	Total	-	-	<0.5	2.3	7.6	10	<6.0	-	-	Buzier et al, 2006,
St. Thibault de Vignes (Paris, France)	Total	-	-	<0.5	1.2	3.3	19	<6.0	-	-	Buzier et al, 2011
Paris (9 WWTPs)	Total	-	-	<0.5	16	6.0	7.0	1.4	-	-	Buzier et al, 2011
France	Total	-	-	-	-	-		-	-	-	ADEME, 1995; Legret, 1999
Burska City, Turkey	Total	-	-	6	57	17	53	30	150	-	Üstün, 2009
Greece	Total	-	-	<1		<100		<1-17	<20-900	<1-9	Greek Report, 2000
Wisconsin, USA	Total	1.3	3.2	0.2	0.8	11	5.3	1.2	59	-	Schafer et al., 1998
Austria	Total	-	-	70	3900	120	240	-	2500	<10	Hohenblum et al., 2000*
Germany	Total	-	-	0.1	-	-	-	31	-	0.1	Raach et al., 1999; Wilderer et al., 1997
Sweden	Total	-	-	100	3000	50000	3000-5000	2000	50000	-	Adamsson et al., 1998
Seine-Aval (Paris, France)	Dissolved	-	-	<0.5	1.6	2.8	8.3	<6.0	-	-	Buzier et al, 2006,
St. Thibault de Vignes (Paris, France)	Dissolved	-	-	<0.5	1.2	3.3	19	<6.0	-	-	Buzier et al, 2011
Paris (9 WWTPs)	Dissolved	-	-	<0.5	15	3.0	6.7	<6.0	-	-	Buzier et al, 2011

*les données concernant la Suède se rapportent à une petite station d'aquaculture rattachée à quelques maisons seulement

3. Flux de masse des ETM dans les eaux usées urbaines

Les flux de masse des ETM entrant dans les eaux usées peuvent provenir d'une combinaison d'activités primaires, secondaires et tertiaires (voir Section I.2). Cependant, après que les eaux usées ont été traitées et réintroduites dans l'environnement, elles doivent être considérées comme une source primaire. Les flux d'ETM des eaux usées traitées qui sortent des STEP dépendent de divers facteurs, comme la capacité particulière de traitement du site, le degré d'efficacité de l'élimination des ETM et des rejets (INERIS, 2008). L'acquisition de données d'observation de terrain est une nécessité pour analyser nationalement les apports de masse des ETM issus des STEP. En France, l'Institut National d'Environnement Industriel et des Risques (INERIS, 2008) s'est penché sur une synthèse des flux d'ETM dans les eaux usées traitées issues des STEP françaises. Le Tableau 1-9 montre que certains métaux sont plus étudiés que d'autres. Cd, Cr, et Hg ne concernent que peu d'études, respectivement 2, 5 et une. D'après l'enquête de l'INERIS (2008); il n'y avait pas de flux connu de Ag en provenance des STEP. Pour cette raison, une quantification continue par bassin versant des flux d'ETM en provenance des eaux usées urbaines est absolument nécessaire.

Tableau 1-9: *Données des flux en ETM (grammes par jour, $g.j^{-1}$) des rejets de STEP mixtes ou industrielles en France (modifié d'après INERIS, 2008).*

Elément	Maximum	Moyenne	Médiane	Total	NB étab
As	1354	170	16	2203	13
Cd	2	1,7	-	3,5	2
Cr	2858	367	16	5506	5
Cu	2742	336	80	7398	22
Hg	5,3	5,3	-	5,3	1
Ni	696	159	105	1753	11
Pb	943	99	12	1192	11
Zn	9790	746	272	25364	33

NB étab = nombre d'établissements enquêtés

Conclusion

Qu'ils soient d'origine anthropique ou naturelle, les ETM, contaminants indestructibles sont présents dans l'environnement. Certains jouent un rôle essentiel dans les processus vitaux, dans la limite de concentrations au-delà desquelles ils présentent un potentiel toxique. Actuellement, les apports en ETM aux cycles naturels à partir de sources anthropiques sont en continuelle augmentation, en particulier en milieu urbain. L'origine de ces apports peut être une source spécifique ponctuelle aussi bien que des sources diffuses non identifiées. Les eaux usées urbaines constituent un point d'entrée majeur des ETM dans l'environnement, en tant que source ponctuelle (i.e. localement) ou diffuse (i.e. globalement). De plus, les ETM des eaux usées participent aux cycles biogéochimiques naturels et anthropiques. L'origine des ETM dans les eaux usées peut être domestique, industrielle, commerciale ou issue du ruissellement urbain. En fonction de l'ETM considéré, un pourcentage important de ce qui pénètre dans les eaux usées provient d'une source inconnue. Il est important de quantifier les apports métalliques dans l'environnement en provenance des eaux usées pour mieux appréhender les risques potentiels de toxicité. Une fois que les ETM sont entrés dans un système aquatique ou estuarien, les concentrations, les transferts de masse entre phases dissoute et particulaire et la spéciation des éléments peuvent être modifiés par de nombreux facteurs (i.e. le gradient de salinité et redox, la turbidité, les concentrations, et la nature de la matière organique, MO, le pH) qui les rendent plus ou moins mobiles et/ou disponibles pour les organismes. Au moment d'aborder une étude sur l'impact potentiel des ETM en provenance des eaux usées sur l'environnement, il est important de garder en mémoire l'ensemble des informations présentées dans ce chapitre. Toutefois, il est aussi nécessaire de donner des informations plus précises sur le système d'assainissement étudié en tant que source et sur l'estuaire de la Gironde en tant que réceptacle. C'est ce que nous présenterons dans le Chapitre 2.

CHAPITRE 2

ZONES D'ETUDES

Introduction

La Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB) est localisée dans le Sud-Ouest de la France. La Garonne est le fleuve qui la traverse et se déverse dans l'estuaire de la Gironde (Figure 2-1). L'estuaire est formé par la confluence des fleuves Garonne et Dordogne. La limite de la dynamique de marée sur la Garonne se situe à La Réole, à 70 km en amont de Bordeaux (Schäfer et al., 2002; Figure 2-1).

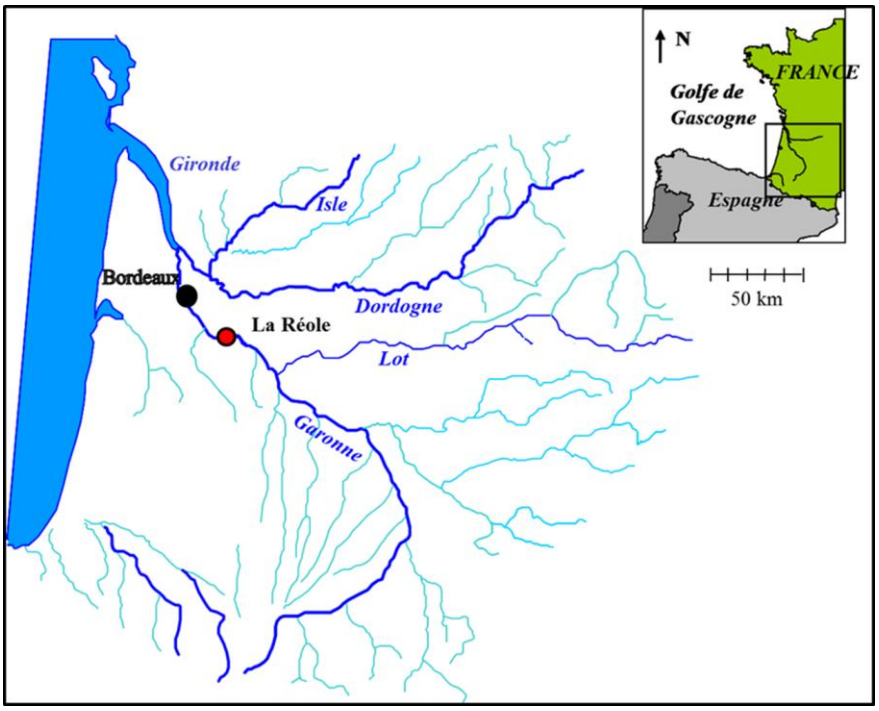


Figure 2-1: *Estuaire de la Gironde avec les systèmes de la Garonne, de la Dordogne et de l'Isle.*

Ce chapitre présente les caractéristiques géologique, hydrologique et physico-chimique de l'ensemble des systèmes (urbain et naturel) sur lesquels repose ce travail: les stations d'épuration, l'estuaire de la Gironde et son affluent, la Garonne. L'étude des comportements des ETM et de leurs effets demande une connaissance précise des caractéristiques de ces environnements.

I. La CUB et son système d'assainissement

Dans cette section, seront présentés 1) le système d'assainissement de la CUB, 2) les stations d'épuration et la zone principale d'étude, et 3) les stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde. Le système d'assainissement de la CUB dessert une aire de 551 km^2 englobant 27 communes, pour une population estimée à 720 000 habitants, avec une densité de 1 255 habitants par km^2 (Lyonnaise des Eaux, 2010; Figure 2-2). La partie nord-est de la CUB (135 km^2) se trouve entre les estuaires fluviaux de la Garonne et de la Dordogne.

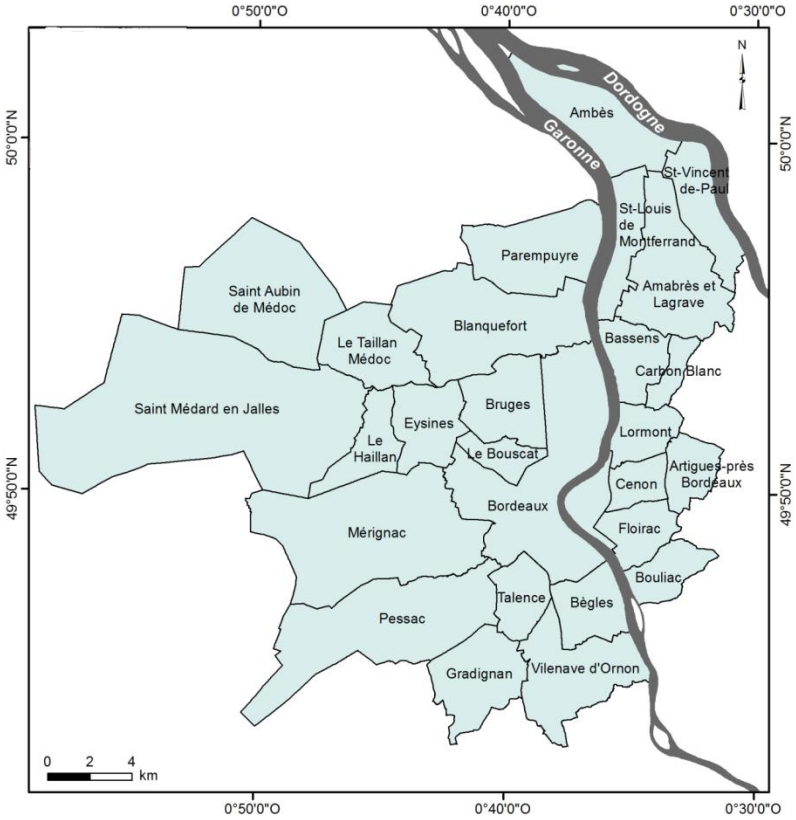


Figure 2-2: *Les communes de la CUB desservies par le système d'assainissement de la CUB (Lyonnaise des Eaux, 2010; d'après Lanoux, 2013).*

1. Le réseau de collecte

Le système d'assainissement de la CUB est organisé en cercles concentriques dont le centre est la ville de Bordeaux. La partie la plus ancienne du système, au centre de la CUB, est équipée d'un réseau unitaire (Lyonnaise des Eaux, 2010). Dans cette partie de la CUB, les eaux usées domestiques et pluviales sont en effet transportées dans les mêmes tuyaux, appelées collecteurs. La partie la plus récente, qui correspond à l'aire d'urbanisation nouvelle, est quant à elle équipée de réseaux séparés qui distinguent les eaux usées domestiques des

eaux pluviales et les transportent *via* des collecteurs différents (Lyonnaise des Eaux, 2010). Le système dans son ensemble se compose de six stations d'épuration, de 86 stations de pompage des eaux usées, de 12 stations de pompage des eaux sélectives (séparation des eaux de pluie et des eaux du réseau unitaire), de 40 stations de pompage des eaux pluviales, de 42 bassins de retenue à ciel ouvert et de 18 bassins de retenue enterrés (Lyonnaise des Eaux, 2010; Figure 2-3). Les réseaux d'eaux usées et pluviales cumulent, respectivement, 1786 et 1385 km de canalisations (Lyonnaise des Eaux, 2010; Figure 2-3).

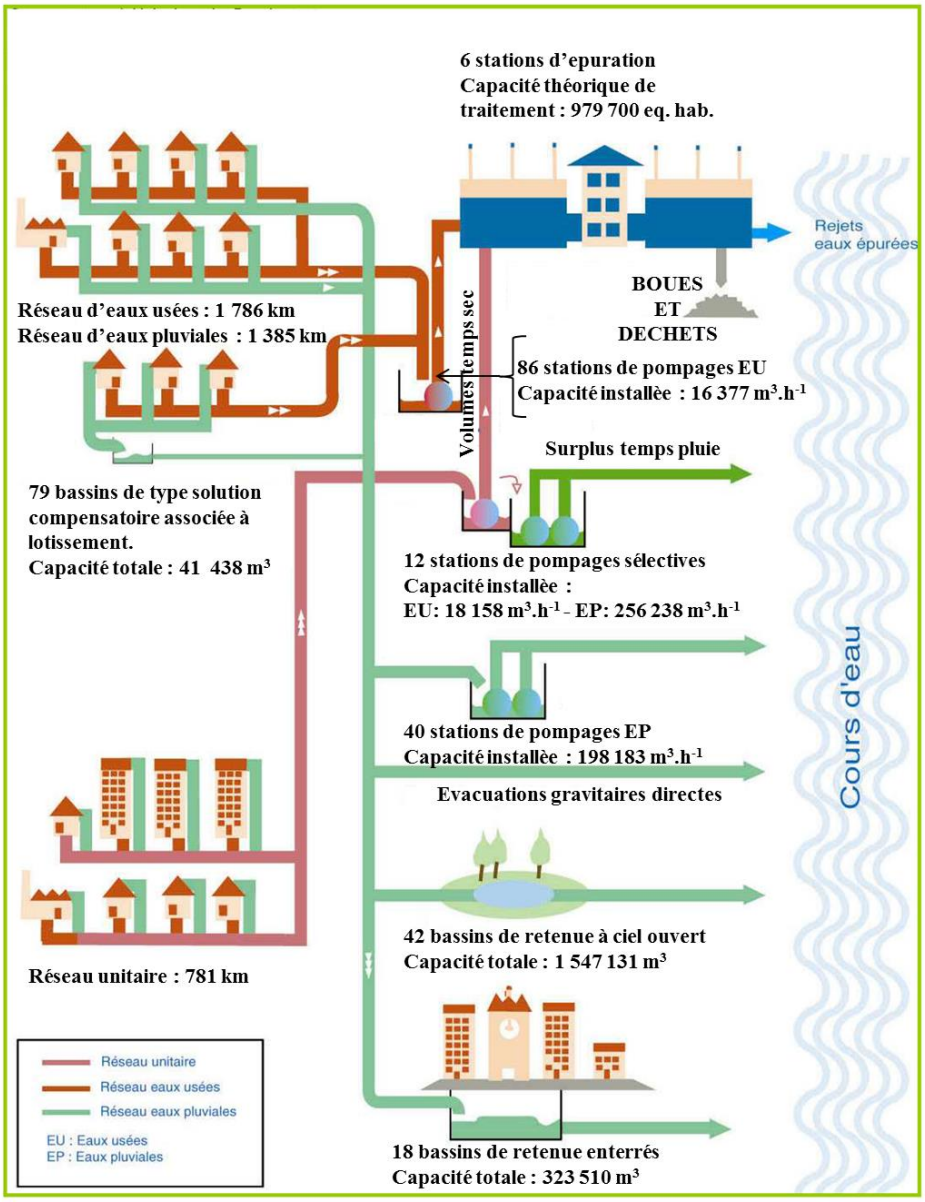


Figure 2-3: *Schéma du système d'assainissement en 2011 (modifiée d'après Lyonnaise des Eaux, 2010).*

2. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées

Des indicateurs de qualité physico-chimique et biologique fixent les normes de rejet des eaux usées. La variation temporelle de ces indicateurs de qualité implique des modifications dans le milieu récepteur. L'évaluation de ce potentiel de pollution tient compte de nombreux paramètres qui sont surveillés par les opérateurs des stations d'épuration (Cheremisinoff, 2002). Ces paramètres sont des indicateurs de l'efficacité de fonctionnement des stations d'épuration. Un fonctionnement déficient est signalé par des valeurs anormalement hautes ou basses (en fonction du critère évalué) des caractéristiques physico-chimiques suivantes : solides en suspension, matière organique, et dans une moindre mesure alcalinité, azote et phosphore.

Solides en suspension

Dans les eaux usées, les matières solides peuvent être dispersées sous des formes diverses. En fonction de leur taille, elles peuvent être classées comme suit : en suspension, sédimentables (ou décantables), colloïdales ou dissoutes (Levine et al., 1985). Les matières solides en suspension incluent des formes organiques (détritus et biosolides) et inorganiques (minéraux, sables ou colloïdes plus fins; Richert et Hunter, 1971). Les matières en suspension dans les eaux usées posent problème dans la mesure où elles constituent des sites d'absorption pour les ETM et d'autres agents biologiques et chimiques ; de même, elles protègent les microorganismes des traitements chimiques tels que ceux qui utilisent le chlore (Levine et al., 1991; Vandecasteele et al., 2000). Les matières solides en suspension des eaux usées peuvent générer des sous-produits indésirables en se biodégradant (par ex. du méthyl-mercure). La plupart des systèmes de traitement sont spécifiquement conçus pour éliminer ou transformer les matières solides en suspension sans provoquer de dommages dans l'environnement. La méthode la plus efficace pour procéder à l'élimination des matières en suspension est par filtration ou décantation (Richert et Hunter, 1971; Levine, 1991). Il faut bien noter cependant que dans les eaux usées il n'est pas possible de procéder à l'élimination de toutes les matières solides (i.e. les colloïdes) au seul moyen de la filtration ou décantation. De ce fait, les solides en suspension font l'objet d'une surveillance continue en plusieurs points du processus de traitement, pour évaluer l'efficacité de la station d'épuration (Annexe-6).

Matière organique

Les ETM sont indestructibles, de plus les interactions ETM/MO ont des conséquences variées et complexes sur la solubilité, la mobilité et la biodisponibilité des ETM (Impellitteri et al., 2002). C'est pourquoi, il est important de considérer deux paramètres mesurés dans le traitement des eaux : la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et la Demande Biologique en Oxygène (DBO_5; Cheremisinoff, 2002). Lorsque la matière organique est oxydée, la quantité d'oxygène consommée (DCO) est mesurable au moyen de permanganate de potassium ou de bichromate de potassium. La valeur de la DCO mesure la matière organique totale présente en quantité importante dans les eaux usées. Les valeurs de la DCO sont utilisées pour calculer des bilans de masse en MO dans les stations d'épuration

L'analyse de la DBO_5 permet de mesurer la demande d'oxygène des microorganismes pour l'oxydation de la matière organique. En cinq jours, la majeure partie de la matière biodégradable sera oxydée. L'oxydation et la dégradation de la matière organique augmentent avec la température, et la température standardisée correspondant à la demande d'oxygène pendant 5 jours est de 20°C. La DBO_5 est donc la mesure de la présence de matière organique dans les effluents et caractérise leur biodégradabilité sur une durée de 5 jours (Annexe-6).
La matière organique est définie également comme une combinaison de ces deux paramètres selon la formule $MO = (2DBO_5 + DCO)/3$ (unité = g O_2).

3. Notion de l' « équivalent-habitant »

L' « équivalent-habitant » (EH) est un moyen développé par l'industrie du traitement des eaux pour évaluer et comparer la capacité des stations d'épuration (Spellman, 2009). Cette notion permet de convertir les rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques en une unité représentative standardisée de la pollution induite par habitant chaque jour. L'EH est indépendant du volume réel d'eaux usées par habitant, il faut donc être particulièrement attentif aux éléments de bases lorsqu'on utilise une valeur d'EH. Les valeurs diffèrent aussi d'un pays à l'autre.

La directive européenne du 21 mai 1991 (DCE/91/271 du 21/05/91) a modifié la définition de l'EH : l'EH correspond à une charge organique biodégradable ayant une demande biochimique d'oxygène en cinq jours (DBO_5) de 60 grammes d'oxygène par jour. En d'autres termes : 1 $EH_{DBO5} = 60\ g\ j^{-1}$

Un arrêté du 20 novembre 2001 fixe la pollution quotidienne à prendre en compte par habitant aux quantités suivantes:

- 90 g.habitant^{-1} par jour de MES (EH_{MES}),
- 120 g.habitant^{-1} par jour de DCO (EH_{DCO}),
- 15 g.habitant^{-1} par jour de NTK (EH_{NTK}, Azote Total Kjeldahl),
- 4 g.habitant^{-1} par jour de Pt (EH_{Pt}, Phosphore total).

4. *Les stations d'épuration de la CUB*

La Communauté Urbaine de Bordeaux compte six stations d'épuration: Louis Fargue, Clos de Hilde, Cantinolle, Lille, Ambès CD10, et Sabarèges (Figure 2-4). Elles représentent une capacité théorique de traitement de 979 700 EH. Louis Fargue et Clos de Hilde sont les deux plus grandes stations d'épuration de la CUB.

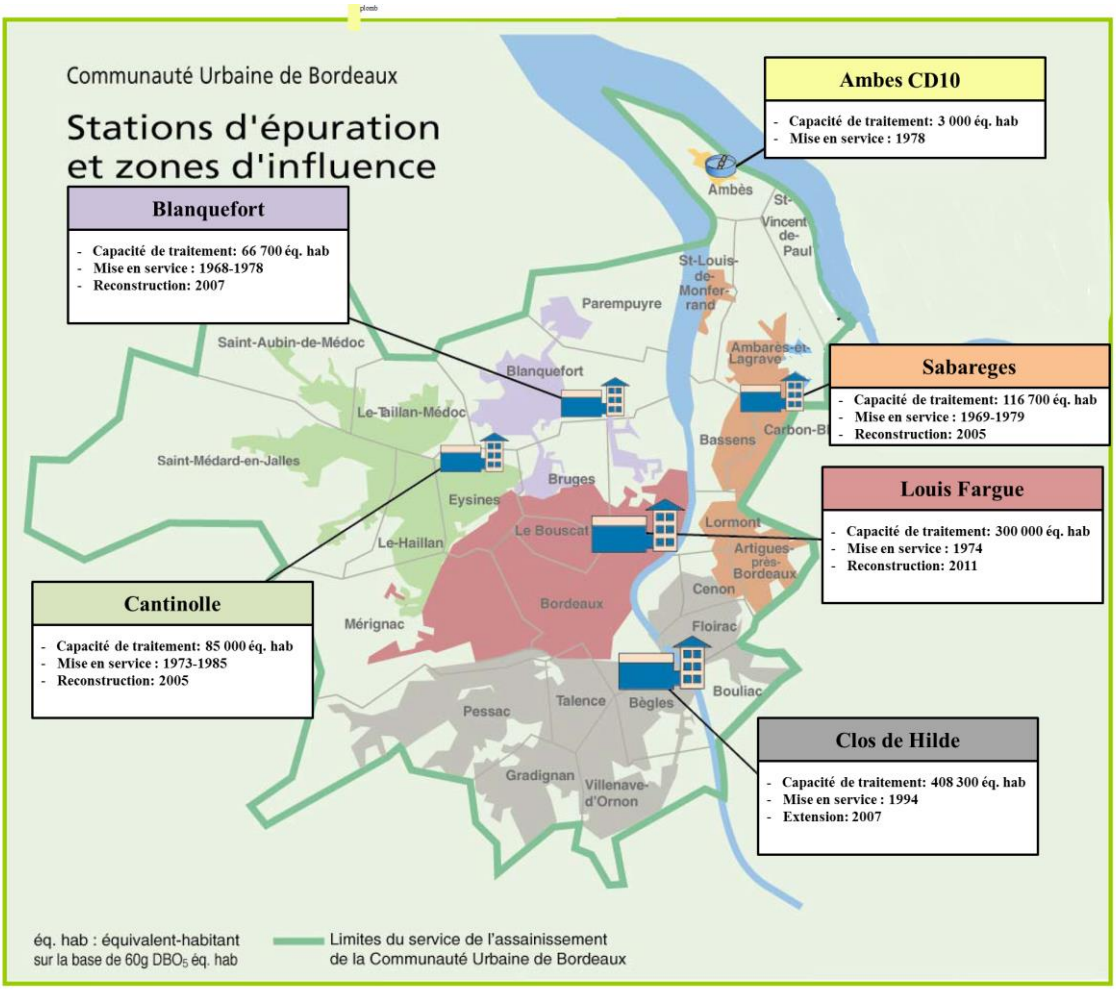


Figure 2-4: *Localisation des six stations d'épuration, leurs zones d'influence, capacité de traitement, et dates de mise en service et de reconstruction/réhabilitation (Lyonnaise des Eaux, 2010).*

5. *Station d'épuration Louis Fargue*

Louis Fargue est la station d'épuration la plus importante à Bordeaux car elle traite 73 % de tous les flux d'eaux usées de Bordeaux et plus de 30 % à la CUB. La station Louis Fargue a été mise en service en 1974, réhabilitée en 2001 et reconstruite plus récemment en 2011. Louis Fargue collecte et traite les eaux usées d'origine industrielle et en provenance des ménages de la ville de Bordeaux, ainsi que de six villes de banlieue : Bruges, Eysines, Le Bouscat, Mérignac, Pessac, et Talence (Lyonnaise des Eaux, 2010; Figure 2-4). Elle a une capacité de traitement théorique d'eaux usées de ~300 000 EH (Lyonnaise des Eaux, 2010) avec un débit quotidien moyen d'environ 100 000 $m^3.j^{-1}$ (avec un minimum et un maximum d'environ respectivement 55 000 et 200 000 $m^3.j^{-1}$) sur un bassin de 6 239 ha (Figure 2-5).

La Figure 2-5 montre la courbe du débit journalier en période de temps sec fluctuant autour de faibles valeurs durant la nuit et une production maximale le matin, qui correspond au départ pour le travail, puis montre un second pic en soirée. On observe aussi un léger décalage entre le débit entrant pendant les jours ouvrables et le week-end (source: Lyonnaise des Eaux, données non-publiées; Lanoux, 2013).

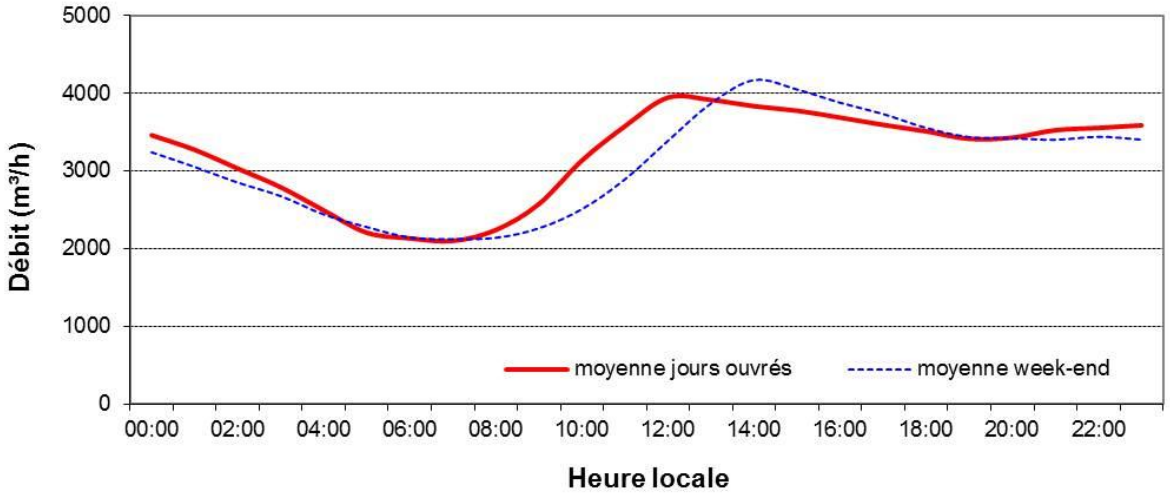


Figure 2-5: *Courbe caractéristique du débit journalier entrant par temps sec pour l'année à Louis Fargue (Lyonnaise des Eaux, non-publié).*

Avec 1 EH_{DBO5} = 60 $g.j^{-1}$, le flux d'eaux usées domestiques entrant dans Louis Fargue est équivalent à 5 562 tonnes (t) $DBO_5.an^{-1}$, ce qui est plus de dix fois supérieur aux flux d'eaux industrielles connus, équivalent à 342,7 $tDBO_5.an^{-1}$ (Lyonnaise des Eaux, données non publiées; Lanoux, 2013). En plus des eaux usées industrielles et ménagères, la station Louis Fargue traite les écoulements d'eau de pluie qui pénètrent la station d'épuration *via* des égouts (Lyonnaise des Eaux, 2008) formant un réseau d' environ 1 100 km cumulés, dont 40 % en séparatif et 60 % en unitaire.

Le schéma de Louis Fargue est présenté en Figure 2-6. Les eaux brutes parviennent à la station *via* deux collecteurs : l'arrivée des quais et l'arrivée « Béquigneau ». Lorsque les eaux usées entrent dans Louis Fargue (EB), elles sont traitées par un système en trois étapes, au cours desquelles leur débit est chaque fois mesuré (Figure 2-6).

La première étape est composée d'une chambre de «filtrage» dont l'objectif est de trier sable et graisses par sédimentation, ainsi que tout matériau suffisamment volumineux tel que plastiques, papiers et résidus. En condition « normale » de traitement (temps secs), les MES de l'Eau Dessablée Dégraissée (EDsDg) sont décantées. Lors de fortes pluies, si le volume d'eau dépasse la capacité des bassins de décantation, l'EDsDg est rejetée directement dans la Garonne.

La deuxième étape est un système de décantation. L'EDsDg est soumise à un processus de floculation qui utilise deux agents coagulants: chlorure de fer ($FeCl_3$) et un polymère (Lyonnaise des Eaux, 2010). L'eau sortante de ce système est appelée l'eau décantée (ED). La capacité de traitement du bassin de décantation se trouve limitée par le volume et la durée du traitement. Les solides en suspension sont décantés, puis envoyés dans le système de traitement de boue (voir Section 2-7). L'eau centrifugée (EC) en provenance du système de traitement des boues (Section 2-7) est ensuite réintroduite dans le système de traitement en amont de la chambre de filtrage (Figure 2-6).

La troisième étape est le traitement d'un volume déterminé d'ED. Le volume d'ED quotidien qui passe par cette étape est d'environ 65 000 m^3 en raison d'une limite du volume et du temps de traitement. Les rejets d'ED qui ne passent pas par le bassin de traitement biologique sont directement déversés dans la Garonne. L'épuration se fait par un processus de boues activées qui purifie en plus la fraction dissoute. L'eau traitée biologique (ETB) est finalement renvoyée dans la Garonne (Lyonnaise des Eaux, 2010).

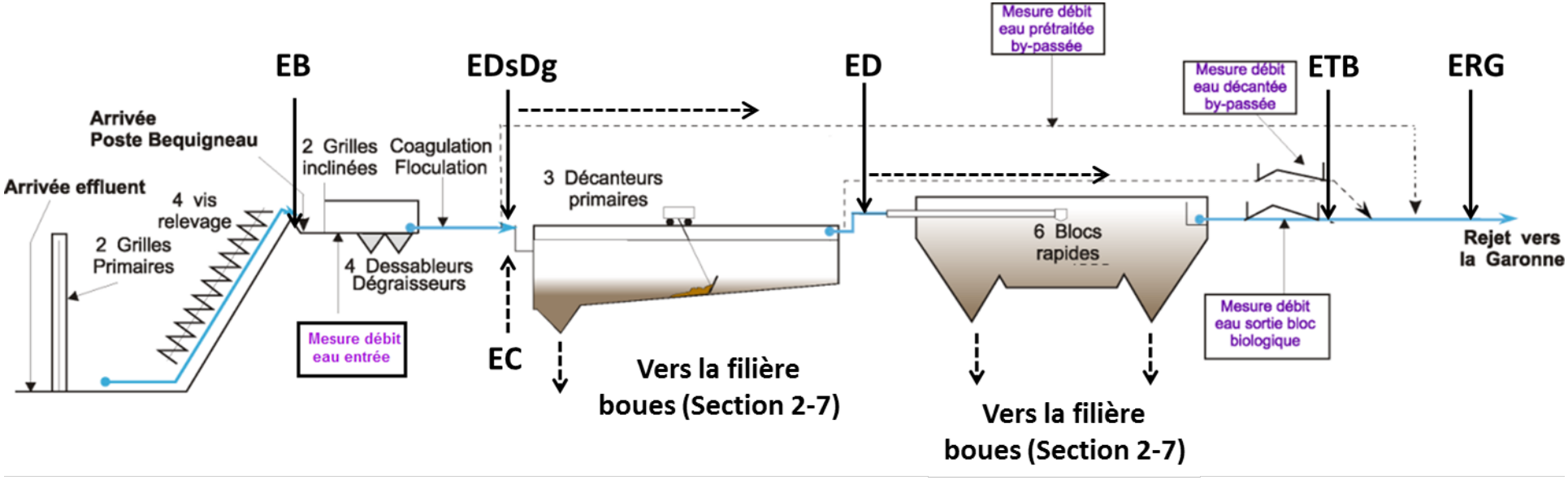


Figure 2-6: *Schéma de la station d'épuration Louis Fargue (jusqu'en 2011) avec la position des stations de mesure du débit et les différentes étapes du traitement des eaux usées: Eau Brute (EB), Eau Dessablée et Dégraissée (EDsDg), Eau Décantée (ED), Eau Traitée Biologique (EBT,) Eau Centrifugée (EC) et Eau Rejetée vers la Garonne (ERG).*

Suite à la réhabilitation de la station fin décembre 2011, le traitement biologique par boues activées a été remplacé par un traitement biologique par biofiltration (Biofors®, Lyonnaise des Eaux, 2010, Figure 2-7).

Lors de la troisième étape à Louis Fargue après 2011, les ED passent d'abord par un tamis de 1,7 mm avant d'être injectées dans le réacteur biologique. Les matières particulaires en suspension qui sont traitées par le processus biologique pénètrent par le fond des réacteurs «Biofor®» (total 14 Biofors®) et sont réparties en continu autour d'une zone de filtration dans laquelle elles sont filtrées au moyen d'un filtre Biolite®. Les pollutions carbonées et azotées sont éliminées au cours de ce processus par haute concentration de biomasse qui est retenue par le filtre. Le nombre de filtres utilisés dépend du débit : ainsi, moins de filtres seront utilisés lors de périodes de moindre débit. Pour maintenir des conditions optimales pour la biomasse, les filtres qui ne sont pas en fonctionnement sont aérés périodiquement et lavés tous les 7 000 m^3 environ (Figure 2-7, Lyonnaise des Eaux, 2009).

Selon la capacité du traitement des EB, les eaux rejetées à la Garonne (ERG) via Louis Fargue sont dans les meilleurs des cas (temps sec) les ETB, ou dans des cas moins favorables (temps humide) un mélange de ETB + ED, ou dans des cas très défavorables (fort orage, forte pluie continue) ETB + ED + EDsDg.

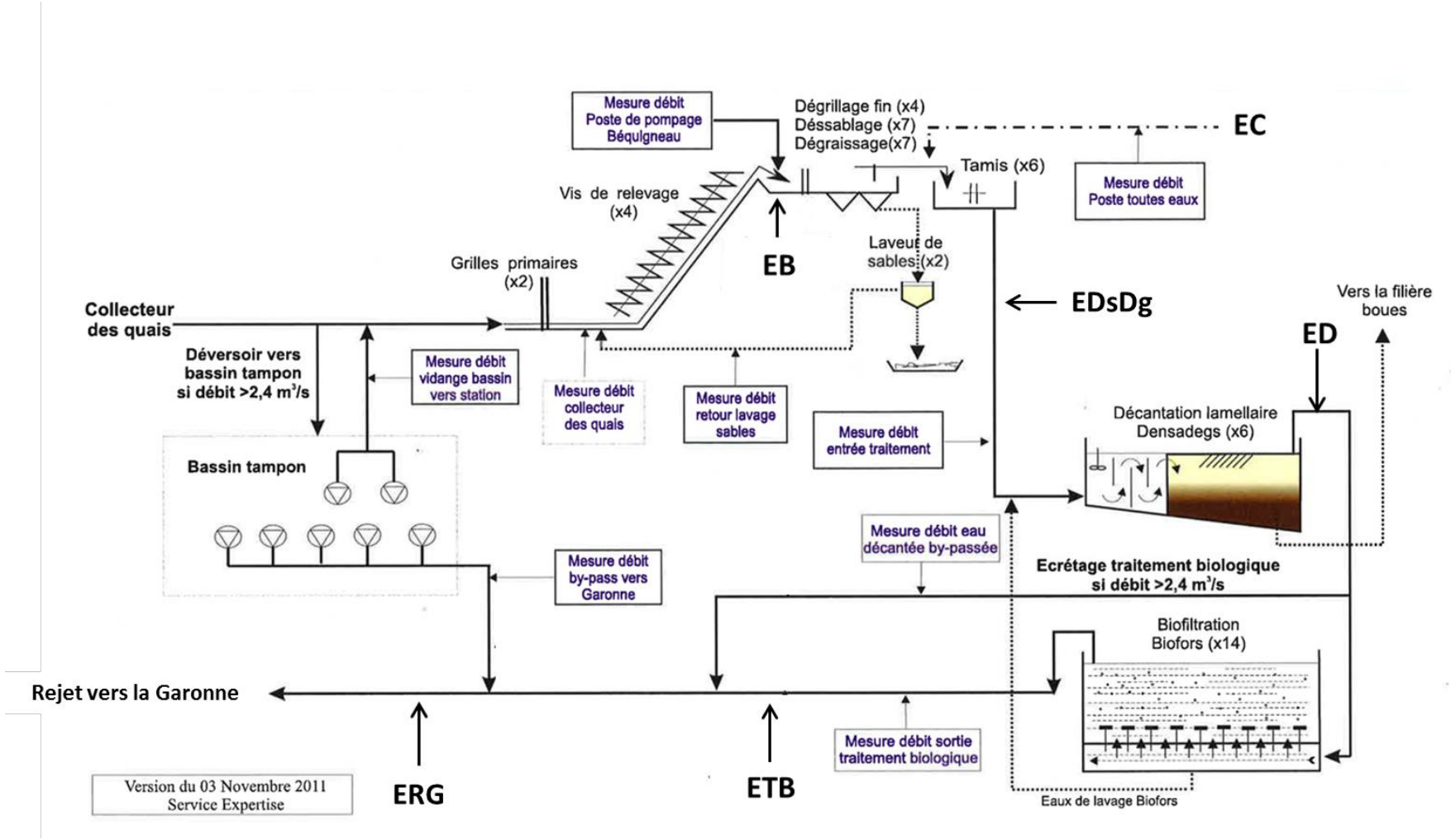


Figure 2-7: *Schéma de la station d'épuration Louis Fargue (après 2011) avec la position des mesures du débit et les différentes étapes du traitement des eaux usées: Eau Brute (EB), Eau Dessablée et égraissée (EDsDg), Eau Décantée (ED), Eau Traitée Biologique (ETB) Eau Centrifugée (EC) et Eau Rejetée vers la Garonne (ERG).*

6. Station d'épuration Clos de Hilde

Clos de Hilde est la deuxième plus importante station d'épuration de la CUB. La station a été construite en 1994. Elle collecte les eaux usées de Bordeaux ainsi que de huit villes de la banlieue bordelaise (Bègles, Villenave d'Ornon, Gradignan, Floirac, Talence, Bouliac, Pessac, Cenon. Lyonnaise des Eaux, 2010, Figure 2-4). Elle a la capacité de traiter théoriquement les eaux usées de ~400 000 EH (Lyonnaise des Eaux, 2010) avec un débit quotidien moyen d'environ 100 000 $m^3.j^{-1}$. On considère que Clos de Hilde est représentative des entrées périurbaines et rurales, alors que Louis Fargue, est quant à elle représentative des entrées plus urbaines et industrielles. Environ 1 100 km de réseau cumulés se trouvent raccordés à la STEP, dont 87 % en séparatif et 13 % en unitaire (Lyonnaise des Eaux, 2010). Comme à Louis Fargue, l'évolution du débit en période de temps sec montre des valeurs minimales et en diminution régulière pendant la nuit, puis une remontée rapide le matin après 6 heures, correspondant aux heures avant le départ pour le travail, et enfin un second pic vers 22 heures (Lyonnaise des Eaux, 2010, Figure 2-8). De la même façon apparaît un décalage léger entre les courbes des jours ouvrés et des week-ends.

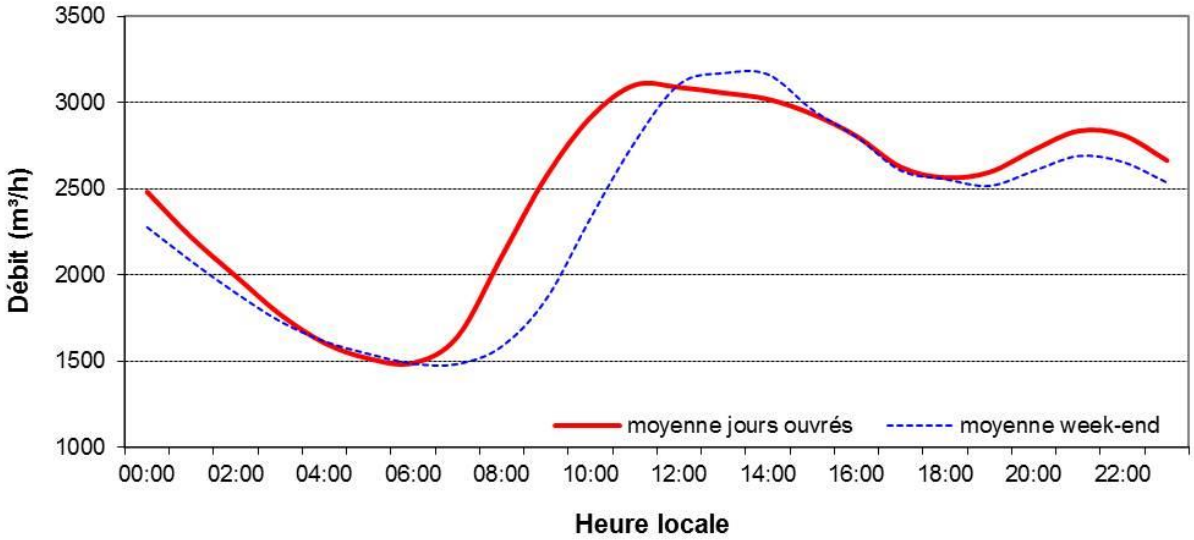


Figure 2-8: *Courbe caractéristique du débit journalier par temps sec à Clos de Hilde (Lyonnaise des Eaux, non-publié).*

Les eaux entrant dans Clos de Hilde sont traitées lors d'un processus en trois étapes, semblable à celui utilisé à Louis Fargue après 2011 (Section 2-5).

La première étape est formée d'une chambre de filtrage,

La deuxième étape est formée d'un système de décantation par floculation utilisant $FeCl_3$ et un polymère,

La troisième étape est un processus de traitement biologique (Lyonnaise des Eaux, 2010). Le fonctionnement de cette ultime étape de traitement des eaux est rigoureusement le même que celui mentionné lors de la présentation de la STEP Louis Fargue, à partir de 2011 (voir Section 2-6, Lyonnaise des Eaux, 2010; Figure 2-9).

Comme à Louis Fargue, au cours de fortes pluies, la capacité de traitement du bassin de décantation est limitée par le volume et le temps de traitement. Cependant, on compte à Clos de Hilde cinq décanteurs pour seulement trois à Louis Fargue avant les travaux de 2011, ce qui permet de ne déverser les eaux usées directement dans la Garonne qu'en de rares occasions (Figure 2-6).

Les solides en suspension qui sont décantés sont ensuite centrifugés puis digérés sous forme de boues (voir Section I-7). L'eau centrifugée est finalement réintroduite dans le système de traitement, en amont de l'étape de décantation (Lyonnaise des Eaux, 2010).

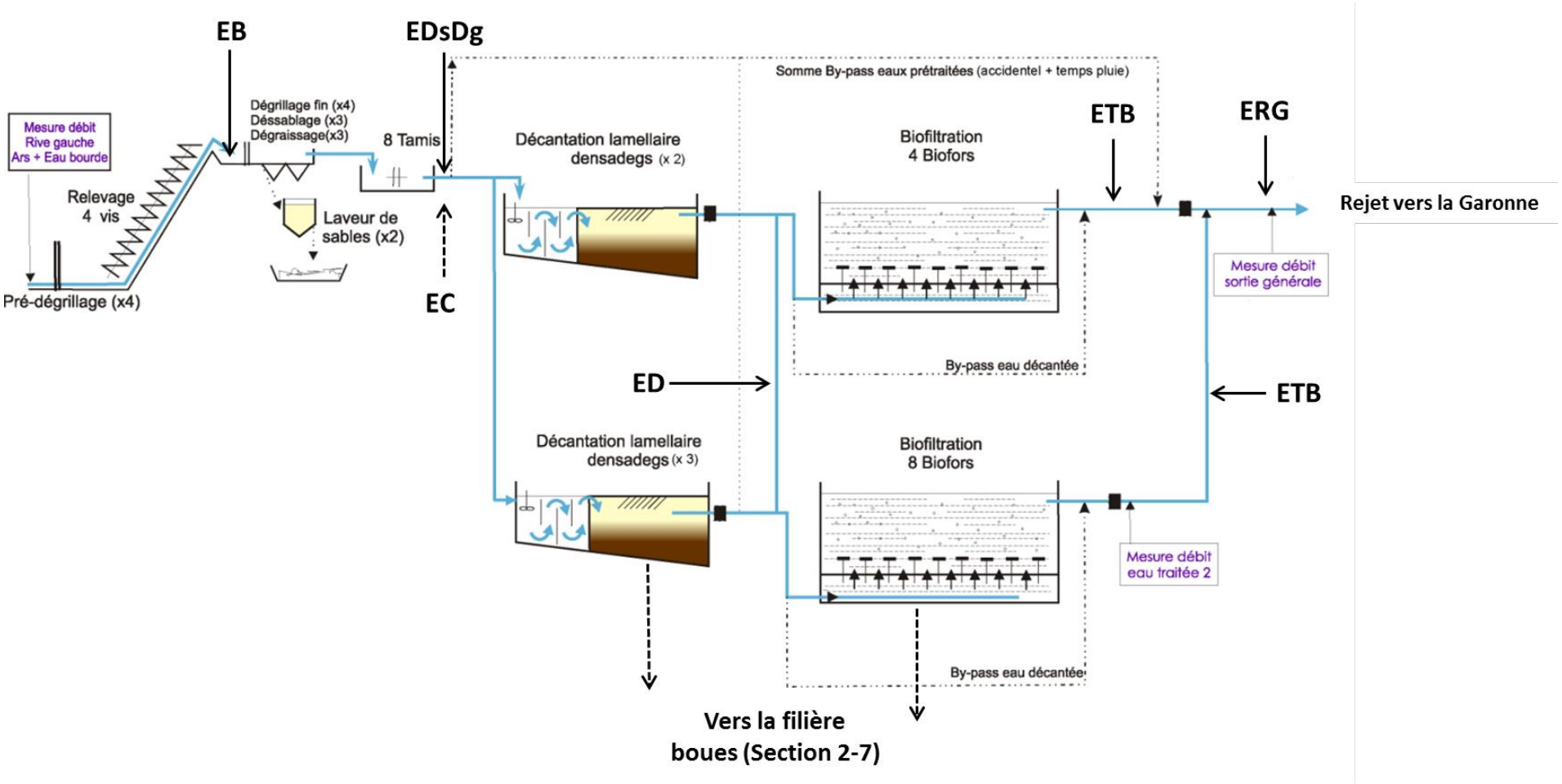


Figure 2-9: *Schéma de la station d'épuration Clos de Hilde avec la position des mesures de débit et les différentes étapes du traitement des eaux usées: Eau Brute (EB), Eau Dessablée et Dégraissée (EDsDg), Eau Décantée (ED), Eau Traitée Biologique (ETB), Eau Centrifugées (EC) et Eau Rejetée vers la Garonne (ERG).*

7. Traitement des boues

A Louis Fargue comme à Clos de Hilde, le traitement de la fraction de la matière solide en suspension enlevée pendant les phases de décantation et de traitement biologique s'effectue au moyen d'un procédé en trois phases similaire dans les deux stations d'épuration (Lyonnaise des Eaux, 2010, Figure 2-10).

La première étape est l'épaississement, qui permet comme son nom l'indique d'épaissir les boues avant leur digestion (Figure 2-10). Une solution mixte a été mise en place avec d'une part un épaississement statique sans réactif et de l'autre un épaississement dynamique poussé sur centrifugeuses, avec réactif. Cette solution permet d'optimiser la consommation de réactif (les centrifugeuses ne fonctionnant pas en permanence) et de bénéficier, grâce aux épaississeurs, d'une capacité d'amortissement des productions de boues avant digestion (Lyonnaise des Eaux, 2010).

La deuxième étape est un traitement biologique par bactéries anaérobies (digesteurs x4 ; Figure 2-10). Les matières organiques contenues dans les boues fraîches fournissent une alimentation aux bactéries et sont ainsi digérées par transformation anaérobie. A l'abri de l'oxygène de l'air et à température convenable (environ 35 °C), deux types de bactéries agissent : des bactéries hydrolisantes qui dégradent les chaînes moléculaires et des bactéries mésophiles (dites méthanogènes) qui conduisent, après un temps de séjour suffisant (environ 15 à 20 jours) à la décomposition des Acides Gras Volatiles formés en méthane et gaz carbonique (Lyonnaise des Eaux, 2010).

La troisième étape est une déshydratation des boues par centrifugation(x5 ; Figure 2-10). Le mélange à déshydrater est réparti entre le bol de décantation et la vis convoyeuse de sédiment où il est soumis à la force centrifuge. Le liquide clarifié (EC) est évacué et réintroduit dans le bassin d'eaux décantées tandis que le solide décanté est évacué, en continu, à l'extrémité conique de ce même bol.

Les boues déshydratées provenant de la centrifugation sont ensuite en partie envoyées vers un processus d'incinération (alimentation d'ASTRIA), et pour moitié environ sont traitées par la filière de compostage.

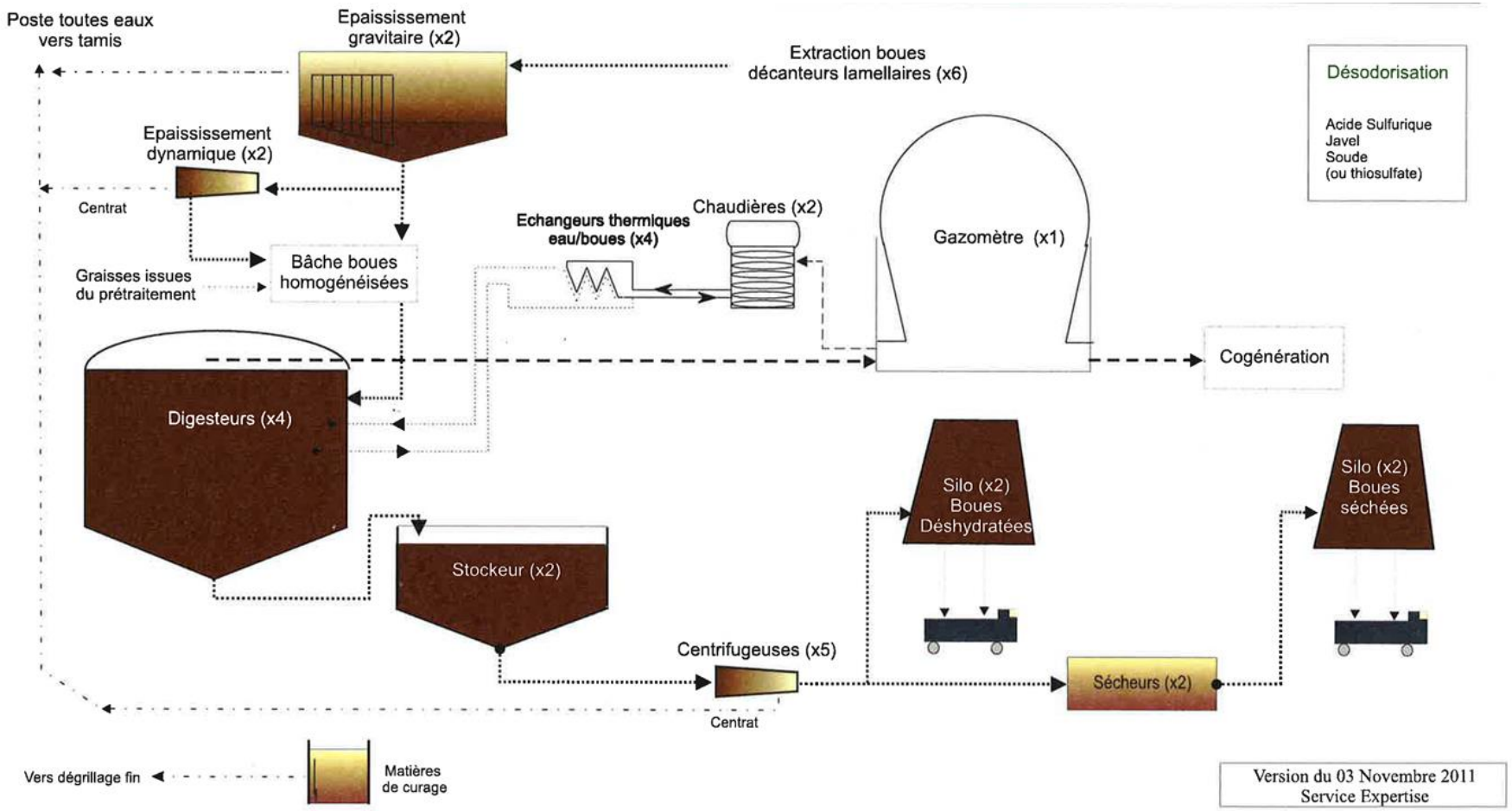


Figure 2-10: *Schéma de traitement des boues des stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde.*

II. L'estuaire de la Gironde

1. *Généralités*

L'estuaire de la Gironde est le plus vaste d'Europe occidentale. La Garonne, la Dordogne et l'Isle sont les trois tributaires majeurs de la Gironde. Ces systèmes fluviaux arrosent un bassin d'environ 79 000 km^2 (dans lequel la Garonne représente 51 260 km^2, la Dordogne et l'Isle représentent respectivement 14 980 km^2 et 6 986 km^2, (Schäfer et al., 2002) et déversent annuellement entre 800 et 1 100 m^3.s^{-1} d'eau douce dans l'estuaire de la Gironde sur une surface d'environ 625 km^2 à marée haute et 440 km^2 à marée base (Figure 2-11, Schäfer et al., 2002; HYDRO-Banque, 2013). Ce déversement d'eau est contrôlé par des interactions complexes entre des processus bio-géochimiques et hydrodynamiques, la sédimentation et les pentes des réseaux fluviaux qui créent des retenues et des exportations temporaires en fonction de changements spatiaux et temporels (Schäfer et al., 2002; Audry et al., 2004a; Audry et al., 2006; Coynel et al., 2007a).

La morphologie de l'estuaire de la Gironde se décompose en trois grandes parties qui sont identifiées par des points kilométriques (PK), ayant pour point zéro le pont de Pierre à Bordeaux (PK 0, Figure 2-11).

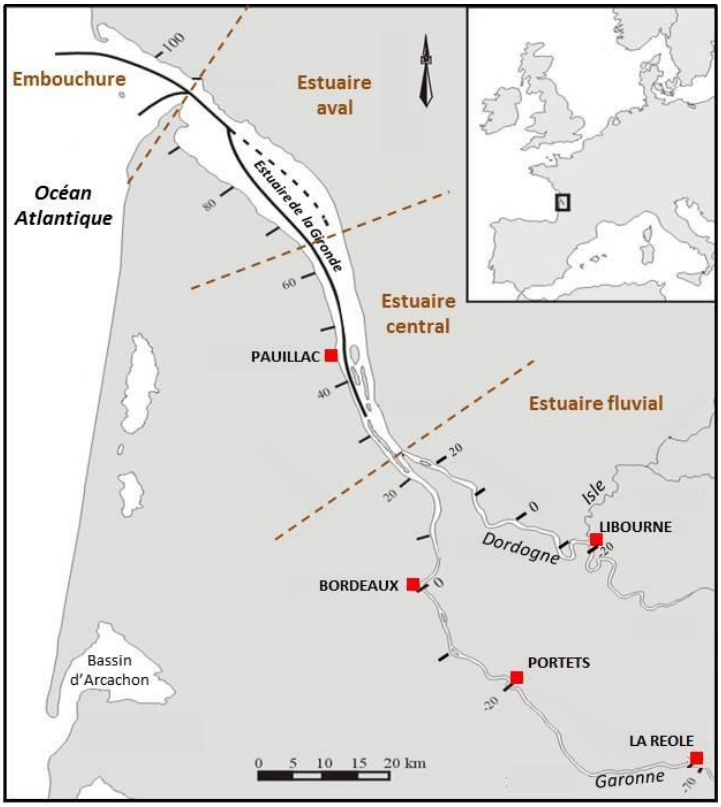


Figure 2-11: *Carte de l'estuaire de la Gironde et de ses trois parties principales : estuaire fluvial, central et aval.*

- L'estuaire fluvial (de PK -70 à PK 22): cette partie de l'estuaire de la Gironde inclut la Garonne et la Dordogne avant la limite de marée dynamique, et de ce fait est caractérisée par l'absence (ou la très faible teneur) de salinité. La CUB est localisée dans la partie aval de l'estuaire fluvial.
- L'estuaire central (de PK 22 à PK 62): cette partie de la Gironde ne compte qu'un chenal de navigation à cause du rétrécissement et de la présence de plusieurs îles et bancs de sable.
- L'estuaire aval (de PK 62 à PK 95): il comprend deux chenaux de navigation principaux. Cette partie est la plus grande et la plus constante (~10 km de large).

On considère que l'estuaire de la Gironde est un estuaire macro-tidal, car l'amplitude du marnage à l'embouchure varie de 1,5 à 5,5 m (Hayes, 1975). En fonction du régime hydrologique des fleuves, les temps de résidence de l'eau et des particules seront très variables. La période où le débit dans l'estuaire fluvial est inférieur à 200 $m^3.s^{-1}$ est considérée comme la période d'étiage. Le débit annuel de l'estuaire de la Gironde et des fleuves estuariens Garonne et Dordogne entre les années 1959 et 2012, issus de la base de données DIREN (2012), est représenté dans le Tableau 2-1. On note un débit moyen de 912 $m^3.s^{-1}$, 590 $m^3.s^{-1}$, et 322 $m^3.s^{-1}$ pour la Gironde, la Garonne et la Dordogne, respectivement.

Tableau 2-1: *Caractéristiques hydrologiques de la Garonne et de la Dordogne (DIREN, 2012).*

	Garonne (La Réole)	Dordogne (Pessac/Dordogne)
Débits moyens annuels (1959-2012)	590 m^3/s	322 m^3/s
Variations des débits moyens annuels (1959-2012)	300 à 880 m^3/s	187 à 477 m^3/s
Minimum journalier	<30 m^3/s (Aout 1998)	<60 m^3/s (Aout 2006)
Maximum journalier	>5000 m^3/s (Déc. 1981)	>1970 m^3/s (Jan. 1962)

La période d'étiage dans l'estuaire fluvial commence vers le mois de juillet et s'étend jusqu'en octobre (Figure 2-12). De fortes crues sont fréquentes pendant la période hivernale, de décembre à mars.

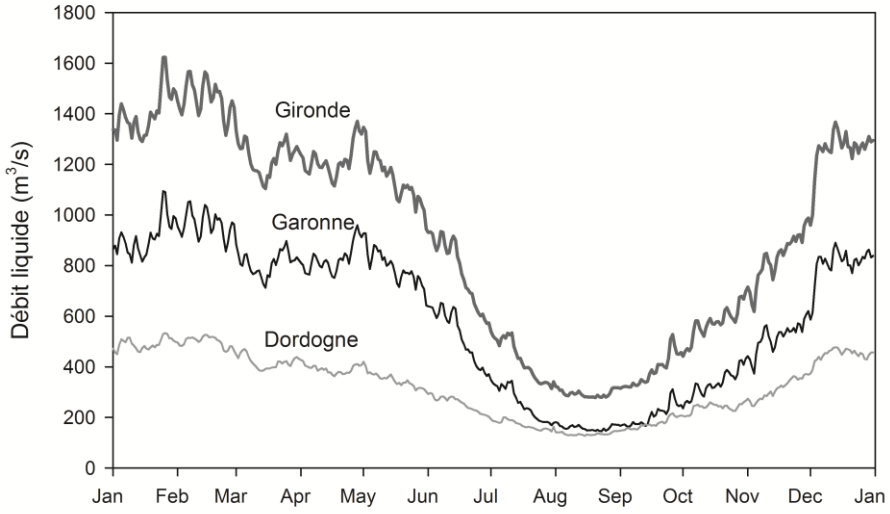


Figure 2-12: *Débit moyen journalier de la Gironde, de la Garonne et de la Dordogne entre 1959 et 2012 d'après la base de données DIREN (d'après Lanoux, 2013).*

A partir de cette base de données, il est évident que le nombre de jours où le débit de la Garonne est inférieur à 100 $m^3.s^{-1}$ (débit lors de fortes périodes d'étiage) semble en augmentation constante (Figure 2-13). Inversement, le nombre de jours où le débit est supérieur à 800 $m^3.s^{-1}$ (débit moyen) semble montrer une tendance à la diminution (Figure 2-13, source: Lanoux, 2013).

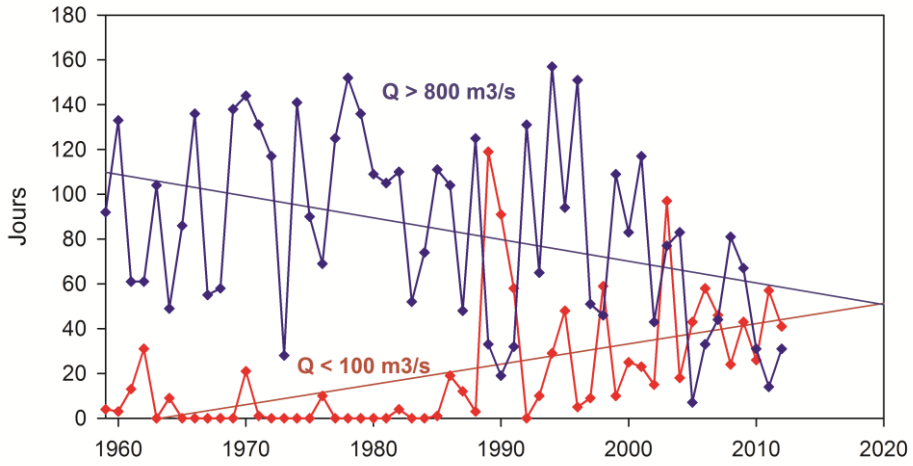


Figure 2-13: *Nombre de jours par année où le débit de la Garonne est inférieur à 100 $m^3.s^{-1}$(étiage) et supérieur à 800 m^3. s^{-1} (débit moyen, d'après Lanoux, 2013).*

2. Dynamique des particules

L'estuaire de la Gironde est considéré comme étant un estuaire hypersynchrone dans la classification de Le Floch (1961). Lors de la période cruciale de l'étiage, le temps de résidence de l'eau peut durer jusqu'à 3 mois (Castaing et Jouanneau, 1979; Lanoux et al., 2013). Il est difficile de déterminer le temps de résidence des particules, dans la mesure où il varie en fonction du type de particules présentes dans l'estuaire à l'instant étudié (il est d'un ordre de grandeur allant de quelques mois à 3 ans). Au cours d'un cycle de marée, le débit d'eau douce est dépassé par celui de l'eau salée pénétrant dans l'estuaire. L'amplitude de la marée augmente en direction de l'amont, car les effets du rétrécissement sont plus importants que ceux du frottement dans l'estuaire. L'onde de marée est alors asymétrique. Lorsque la marée monte, les vitesses augmentent, entraînant une remise en suspension plus importante des sédiments ; ceux-ci sont déposés par la suite, lors de l'étale de haute mer, au niveau du point nodal de marée (Castaing, 1981; Figure 2-14).

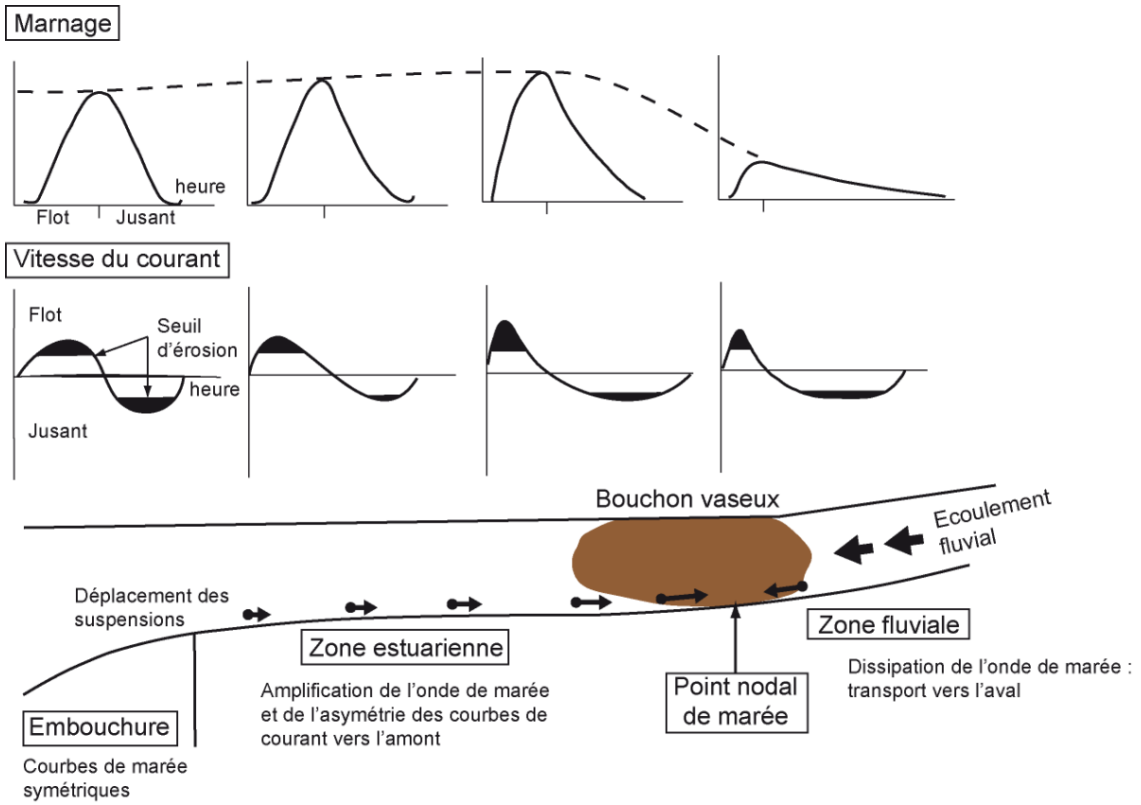


Figure 2-14: *Formation du bouchon vaseux dans un estuaire macrotidial où la circulation résiduelle est faible ou absente (d'après Castaing, 1981).*

L'une des caractéristiques principales de ce système de marée est la présence d'une zone de turbidité maximum (ZTM), appelé aussi communément «bouchon vaseux» (Castaing,

1981), avec des concentrations de matière en suspension (MES) élevées (de l'ordre de 1g.L^{-1} en surface jusqu'à 250 g.L^{-1}; Figure 2-14).

La vague de marée asymétrique crée cette ZTM en provoquant des courants résiduels, qui transportent des particules estuariennes vers l'amont (Figure 2-15).

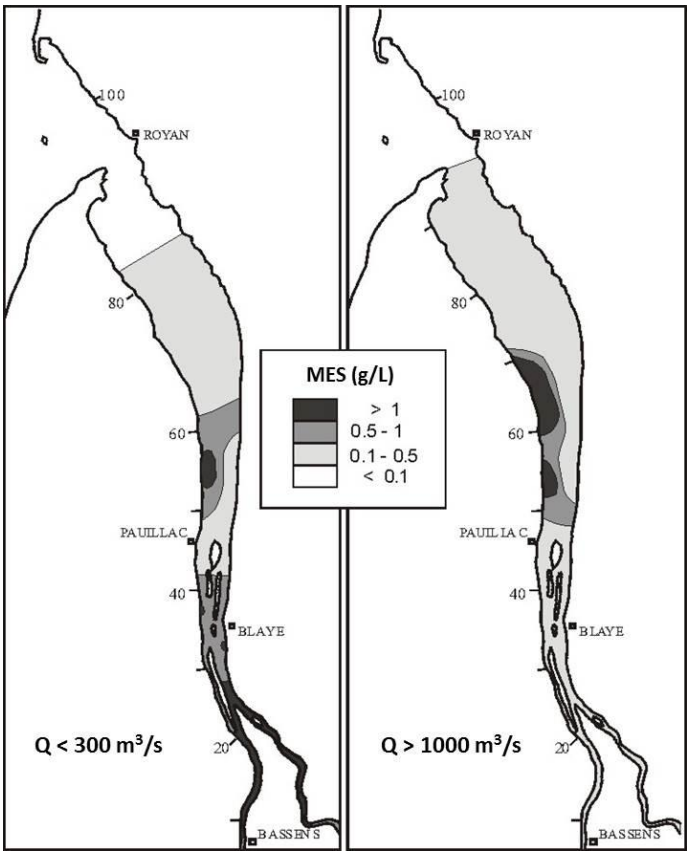


Figure 2-15: *Distribution des MES mesurées en surface et à marée basse lors de débits faibles (<300 m^3.s^{-1}) et modérés (>1000 m^3.s^{-1} ; d'après Sottolichio et Castaing, 1999).*

Jouanneau (1981) a estimé par un bilan de masse que le bouchon vaseux serait équivalent de 4 000 000 à 6 000 000 tonnes de sédiments fins en suspension. Les variations saisonnières du débit fluvial entraînent un déplacement de ce bouchon, en amont ou en aval de l'estuaire (Doxaran et al., 2009; Masson et al., 2009). On remarque par exemple que le bouchon vaseux se déplace en direction de l'amont pendant l'étiage. Au contraire, le bouchon vaseux se déplace vers l'aval pendant les crues. Il peut même se retrouver expulsé de l'estuaire. (Castaing et Allen, 1981). Entre 0,5 à 1,5 millions de tonnes de MES par an peuvent se trouver dispersées dans la zone côtière, sous la forme de panaches (Castaing, 1981; Jouanneau, 1981). La partie résiduelle des particules expulsées par la Gironde participe

jusqu'à plus de 70 % de la sédimentation de Marennes Oléron, située à 30 km au nord de l'embouchure de la Gironde (Dabrin et al., 2009).

3. Sources naturelles et anthropiques des ETM de l'estuaire de la Gironde

L'estuaire de la Gironde n'est pas soumis à l'influence d'une forte industrialisation, ni à celle d'une importante urbanisation ; il ne compte que deux conurbations importantes, Bordeaux et Toulouse, avec des populations de l'ordre d'un million d'habitants chacune. Cependant, en raison d'une intense activité agricole ainsi que d'un dépôt de métaux polluants historiquement lié à l'exploitation minière et aux fonderies, on a observé l'impact de métaux (comme le Cd) sur la qualité des huîtres, conduisant à l'interruption de leur production dans l'estuaire (Blanc et al., 1999; Grousset et al., 1999; Audry et al., 2004a). Schäfer et Blanc (2002) ont montré une forte relation entre la composition des ETM (Zn, Pb, Cu, et As) avec des MES des rivières du bassin Adour-Garonne (Garonne, Dordogne, Isle, Charente, Adour et Gave) et les nombreux dépôts miniers et mines (Figure 2-16).

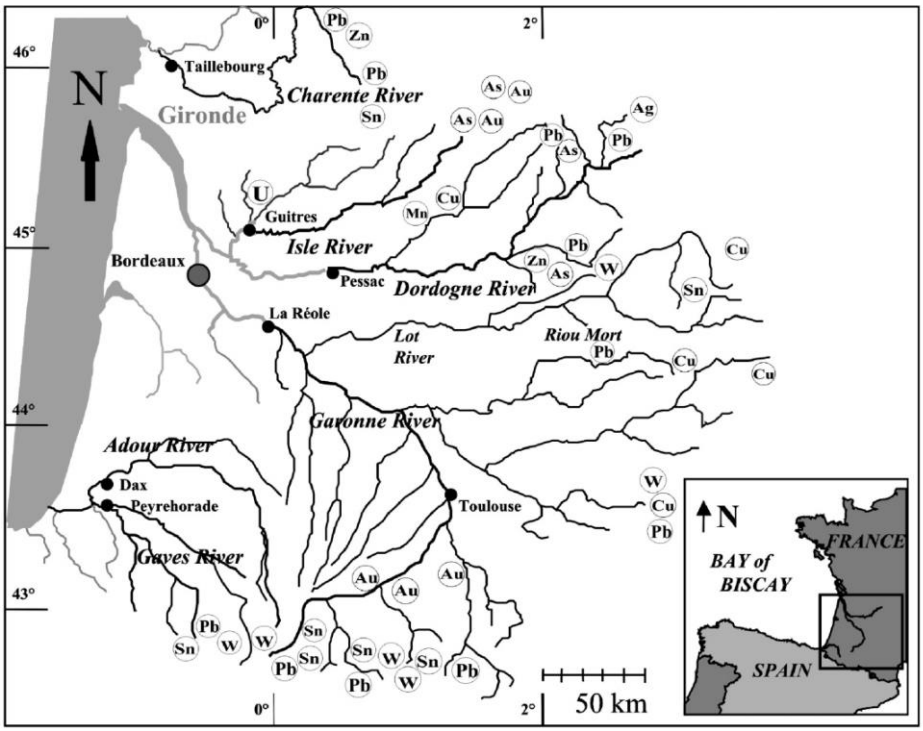


Figure 2-16: *Carte du réseau hydrographique du bassin versant de la Gironde et localisation des principaux gisements miniers (symboles des éléments) et de l'usine de traitement du minerai de Zn (étoile rouge) modifié d'après Schäfer et Blanc (2002).*

Dans le bassin versant de la Gironde, certains éléments présentent des concentrations naturelles relativement fortes. Le Massif Central, qui délimite le bassin sédimentaire aquitain

à l'est, présente des concentrations en As parmi les plus fortes en Europe (Mandal et Suzuki, 2002). Des concentrations en As de l'ordre de 100-300 $mg.kg^{-1}$ ont été relevées dans les sols du bassin du Lot amont (Courtin-Nomade et al., 2003) et de 100 $mg.kg^{-1}$ dans les sols du bassin de l'Isle (Chéry et Gateau, 1998).

4. *Flux des ETM à l'entrée de l'estuaire de la Gironde*

Larrose (2011) propose une synthèse des flux des ETM à l'entrée de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009 (Tableau 2-2 et Figure 2-17). L'évolution du flux annuel en ETM dissous et particulaire entrant dans l'estuaire de la Gironde a été obtenue à partir des différentes thèses et publications présentées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2: *Références utilisées dans la synthèse des flux en ETM entrant dans l'estuaire.*

Element	Période du Suivi	Références
Cd	1990-1999	Schäfer et al., 2002
Cd-Cu-Pb-Zn	1999-2000	Audry et al., 2004b
Cd-Cu-Pb-Zn	1999-2002	Masson et al., 2006
Hg	1999-2003	Schäfer et al., 2002
As	1999-2005	Masson et al., 2007
As-Cd-Co-Cr-Cu-Ni-Mo-Pb-Sb-U-V-Zn	1999-2005	Masson, 2007
As-Sb	2004	Masson et al., 2009
Ag	1999-2009	Lanceleur et al., 2011
As-Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn	2006-2009	Larrose, 2011

Les flux en ETM des années 1999 à 2002 correspondent à la somme des flux calculés pour les tributaires majeurs de l'estuaire (Garonne, Dordogne, Isle ; Masson et al., 2006, Figure 2-17) jusqu'en 2003, où les flux ETM ont été calculés à partir des estimations des flux de MES pour la Dordogne et l'Isle (Larrose, 2011). L'élément Hg n'a pas été systématiquement analysé. Lorsqu'on compare les flux des ETM et le débit et le flux des MES sur une période de 10 ans (de 1999 à 2009), on peut faire les observations suivantes (Figure 2-17).

C'est sous forme particulaire que la majorité des ETM pénètre dans l'estuaire de la Gironde. Les flux moyens annuels présentent une corrélation importante avec l'hydrologie des fleuves tributaires. Les flux diminuent pendant les années sèches, comme par exemple en 2005. En 2003, on observe des flux en ETM relativement importants en raison d'une crue particulièrement forte sur le Lot, charriant environ 27,6 t de As, 8,3 t de Cd, 51,5 t de Pb et

437 t de Zn (Coynel et al., 2007a). Des travaux importants menés sur le Lot en 1999 et en 2000 ont entraîné un apport significatif de sédiments anciens, accumulés en amont des barrages (Audry et al., 2003). Enfin, on remarque que les flux entrants totaux des ETM sont comparables en 2001 et 2008, deux années qui présentent des caractéristiques hydrologiques semblables (Figure 2-17).

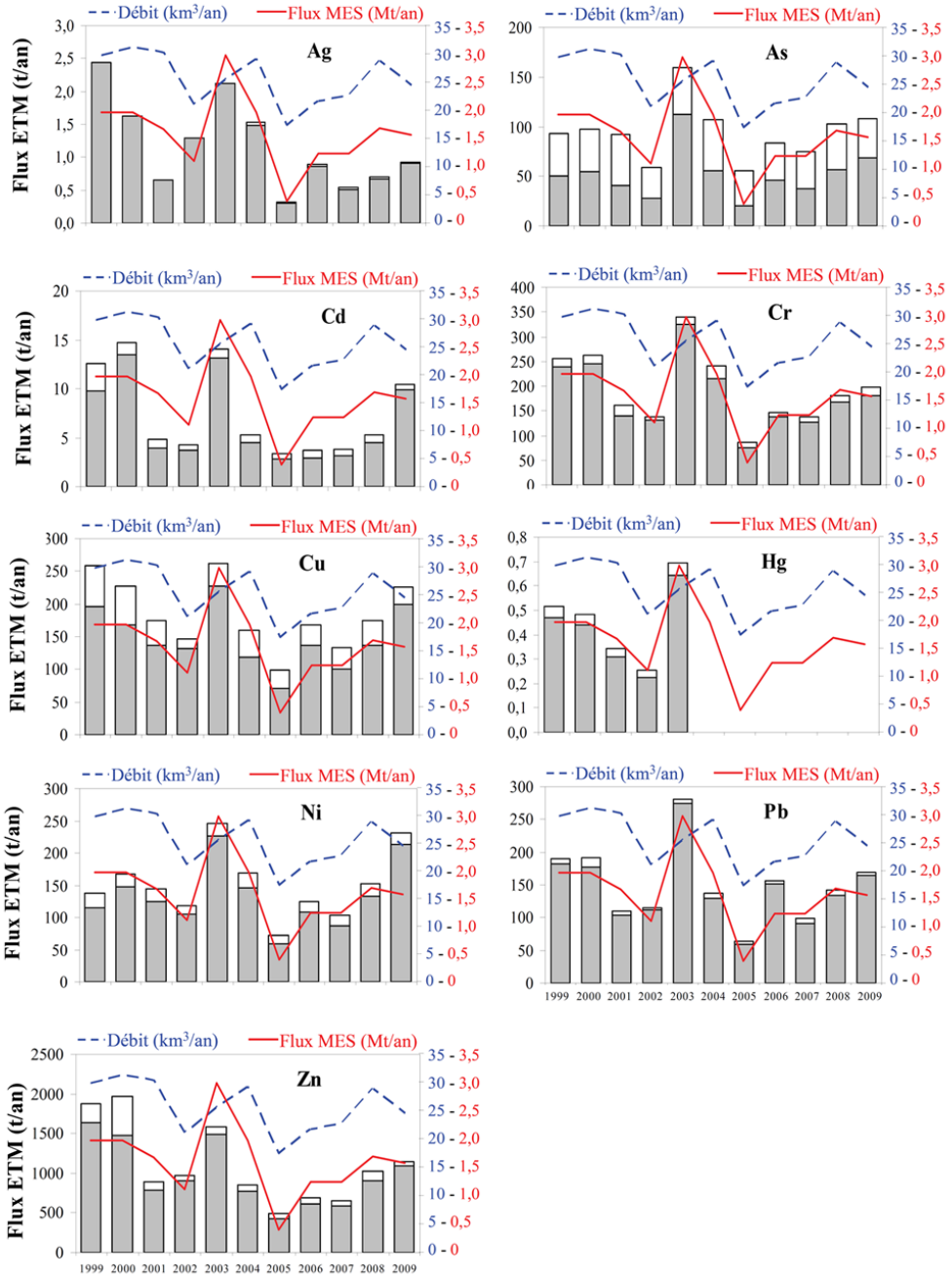


Figure 2-17: *Evolution du flux annuel en ETM dissous (blanc) et particulaire (gris) en t.an^{-1} à l'entrée de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009 (d'après Larrose, 2011). Les flux de Ag reportés correspondent aux flux mesurés sur la Garonne (Lanceleur et al., 2011a).*

5. Spéciation et réactivité des ETM dans l'estuaire fluvial

Le comportement des ETM dans l'estuaire fluvial de la Gironde dépend de nombreuses variables : leur spéciation, les variabilités saisonnières, les temps de mélange, qui entraînent des comportements conservatifs ou non conservatifs (Audry et al., 2006; Lemaire et al., 2006; Masson et al., 2011a). La mobilisation de métaux dissous de la phase solide est contrôlée par deux processus principaux: l'abattement de métaux dissous par adsorption (i.e. particules en suspension du bouchon vaseux) et la floculation d'acides humiques et fulviques d'une part, et/ou la désorption (possiblement induite par la salinité) de métaux issus des particules du fleuve ou des sédiments resuspendus (Chapitre 1-I.4). L'accumulation de plusieurs métaux de transition dans la colonne d'eau en présence de bouchon vaseux montre que les modifications des surfaces des particules ou de la spéciation métallique intervenant au cours de la diagenèse précoce des sédiments peuvent remobiliser des métaux adsorbés à la surface des particules sédimentaires (Pedersen et al., 1986; Finney et al., 1988; Shaw et al., 1990; Audry et al, 2006). Ces processus sont liés aux conditions de redox, à la production primaire ainsi qu'à la dégradation de la matière organique. Ces changements de spéciation ont une forte influence sur le devenir des ETM, en particulier sur leur transport, leur persistance, leur biodisponibilité et leur toxicité.

Ce phénomène est visible en amont du gradient de salinité, où des processus de désorption de Cu ont été observés dans la zone de développement du bouchon vaseux (Masson, 2007; Figure 2-18).

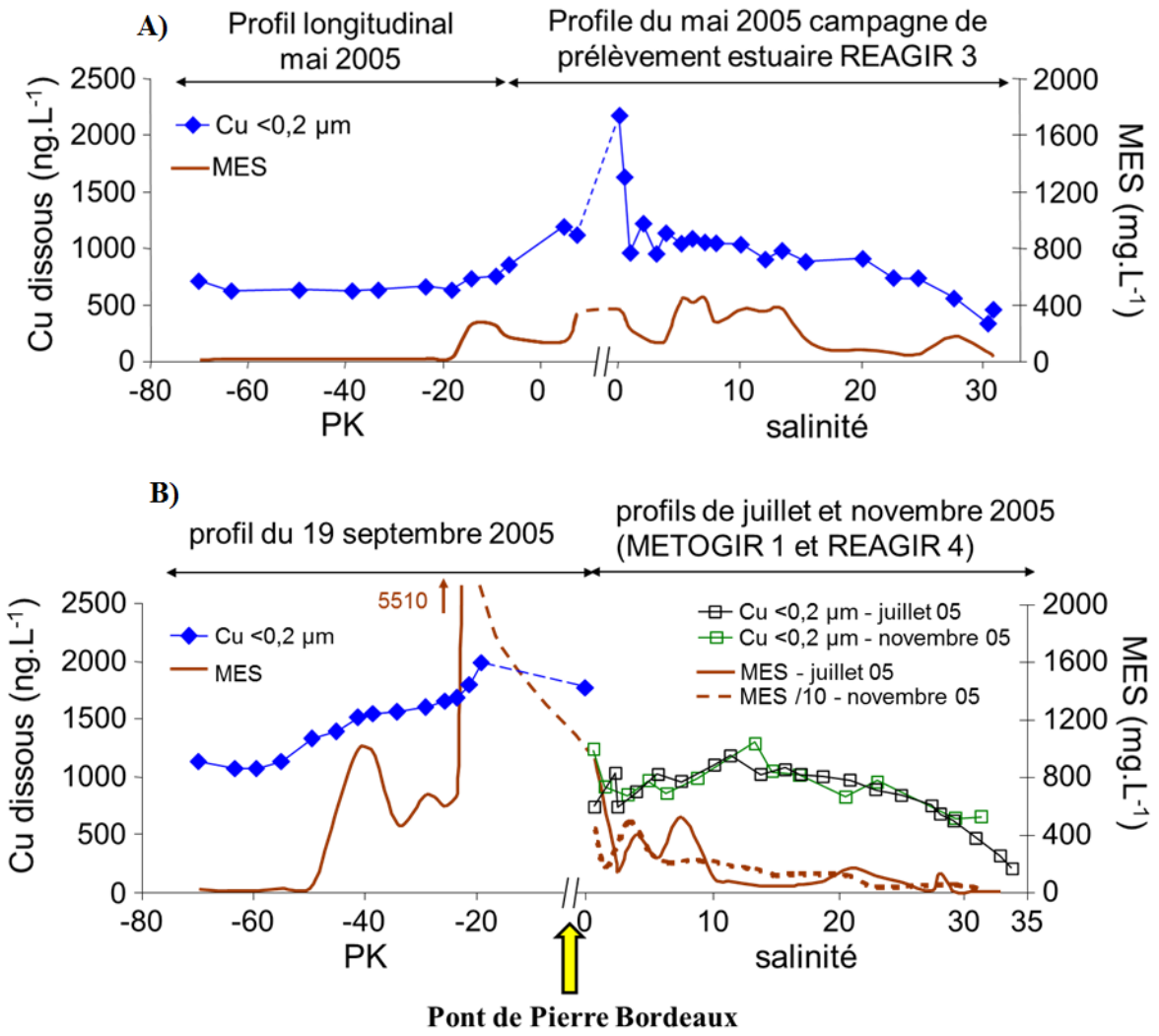


***Figure 2-18**: Concentrations en Cu dissous (<0,2 µm) et concentrations en MES lors des profils longitudinaux de mai (A) et septembre (B) 2005 entre La Réole et Bègles. Concentrations en Cu dissous (<0,2 µm) et en MES lors des profils longitudinaux dans le gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde en mai (A) et juillet et novembre (B) 2005 (d'après Masson, 2007).*

Cette addition de Cu est liée à une dégradation de la matière organique particulaire (Masson et al., 2011b). Le Cu adsorbé ou complexé est alors libéré dans la fraction dissoute. La durée et l'addition de Cu augmente pendant la période d'étiage parce qu'il est fortement lié à la présence du bouchon vaseux (MES >100 mg.L^{-1}) comme le montre la Figure 2-18. Ce type de comportement varie en fonction de l'ETM mais aussi à l'intérieur d'un estuaire ou

entre des estuaires différents. La Figure 2-19 présente un récapitulatif des processus affectant les différents ETM étudiés dans l'estuaire fluvial de la Gironde.

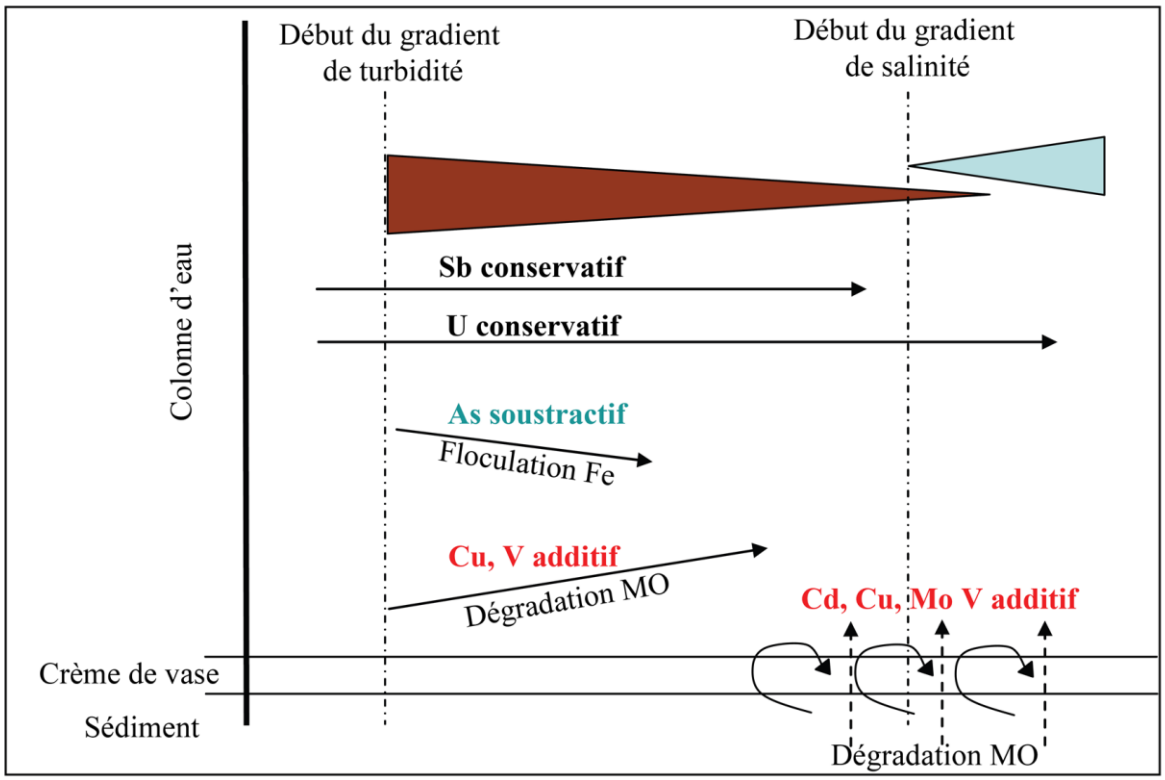


Figure 2-19: *Schéma conceptuel récapitulatif des processus affectant As, Cd, Cu, molybdène (Mo), antimoine (Sb), uranium (U) et vanadium (V) dans l'estuaire fluvial de la Gironde (d'après Larrose, 2011; modifié d'après Masson, 2007).*

Des comportements comparables ont été mis en évidence pour les oxyanions V et Mo (Audry et al., 2007; Strady et al., 2009) et, dans une moindre mesure, pour le Cd (Masson, 2007; Figure 2-20). La libération de ces ETM peut être reliée à la dégradation de la matière organique dans la colonne d'eau et/ou au niveau de la crème de vase remobilisée au cours du cycle de marée (Masson et al., 20011b; Petit et al., 2013). L'arsenic présente un comportement soustractif qui est lié à une floculation de fer (Fe) dans les environnements aquatiques (De Vitre et al., 1991; Kitts et al., 1994).Cependant, des études récentes ont montré que l'As peut passer d'un comportement soustractif à additif dans une même journée sous l'effet de la marée (Masson et al., 2009, 2011a). Enfin, Sb et U présentent des comportements conservatifs au niveau de l'estuaire fluvial (Strady et al., 2009; Masson et al., 2011a).

Le Tableau 2-3 constitue une synthèse des récentes études effectuées par l'équipe TGM sur les processus affectant le comportement des ETM étudiés dans cette thèse au sein de l'estuaire fluvial de la Gironde.

Tableau 2-3: *Synthèse des comportements et processus affectant les ETM (Ag, As, Cd, Cu, et Ni) dans l'estuaire fluvial de l'estuaire de la Gironde (Garonne).*

Elément	Comportement	Processus	Référence(s)
Ag	Additif & Soustractif	Désorption par chloro-complexation le long du gradient de salinité et adsorption sur les MES en eau douce dans l'estuaire fluvial	Lanceleur et al., 2012
As	Equilibre entre Additif & Soustractif	Adsorption et désorption à échelles saisonnière (liées aux migrations saisonnières du bouchon vaseux) et horaire (liée à la marée)	Masson et al., 2009 ; Masson et al., 2011a
Cd	Soustractif & Additif	Adsorption sur les MES, et désorption avec la dégradation de la MO dans l'estuaire fluvial (eau douce) et la chloro-complexation dans le gradient salinité	Audry et al., 2006
Cu	Additif	Dégradation de la MO	Audry et al., 2006 ; Masson et al., 2011b ; Petit et al., 2013
Ni	Additif	Désorption de manganèse (Mn) and Fe oxides	Audry et al., 2006

Le principal moteur des échanges entre les phases particulaire et dissoute des ETM dans l'estuaire fluvial de la Gironde est le gradient de turbidité, avec peu ou pas de salinité. Cependant, comme souligné précédemment, d'autres processus ayant lieu dans la colonne d'eau (i.e. dégradation de MO induisant le relargage des ETM) peuvent influencer les processus de libération, d'accumulation et/ou de remobilisation. Le comportement des ETM le long de l'estuaire fluvial a été principalement étudié dans sa partie saline et nettement moins documenté en ce qui concerne les processus en eau douce (i.e. influence de la marée dynamique), alors qu'une forte réactivité dans cette zone dynamique a été mise en évidence comme décrit dans le Tableau 2-3 (Audry et al., 2006; Masson et al., 2011b; Petit et al., 2013).

Conclusion

Nous avons montré dans ce Chapitre qu'à l'interface entre une zone urbaine et l'estuaire, chaque système est composé de plusieurs paramètres complexes qui influencent les sources et les cycles des ETM. La compréhension de ces facteurs permet de quantifier et d'évaluer les impacts potentiels des ETM provenant des stations d'épuration de la CUB et se déversant dans l'estuaire fluvial, qui peuvent varier dans le temps et l'espace en fonction de la qualité et de la quantité (i.e. MO, MES) des rejets.

CHAPITRE 3

CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS, TECHNIQUES ET METHODES ANALYTIQUES DANS LES MILIEUX URBAINS ET NATURELS ETUDIES

CHAPITRE 3

Introduction

La quantification et la qualification des apports métalliques dans un système donné demandent de suivre avec une attention particulière des protocoles spécifiques qui doivent non seulement permettre d'éviter la contamination des échantillons, mais aussi de s'assurer de leur crédibilité, de leur reproductibilité et de l'utilisation des données à fin de comparaison. Cependant, les campagnes d'échantillonnage, les matériels et les protocoles doivent aussi être adaptés aux paramètres spécifiques du site étudié. Ce chapitre présente les stratégies d'échantillonnage spécifiques et les méthodes analytiques mises en œuvre dans le contexte de cette étude. Il est organisé en trois sections, comme suit:

1. Les stratégies d'échantillonnage et le conditionnement des échantillons pour chaque site de l'étude, les stations d'épuration 1) Louis Fargue et 2) Clos de Hilde, 3) le site de La Réole (Garonne), et 4) le site de Bordeaux, localisé à moins de 1 km du rejet de la STEP Louis Fargue dans l'estuaire fluvial de la Gironde,

2. Les méthodes analytiques utilisées dans cette étude, et

3. Les modes d'évaluation quantitatif et qualitatif des ETM.

I. Stratégie d'échantillonnage et conditionnement

1. Campagnes d'échantillonnage de l'eau des stations d'épuration

Quatre campagnes d'échantillonnage ont été menées sur deux stations d'épuration: deux lors de l'hiver 2010/2011 à Louis Fargue, une pendant la période d'étiage de l'été 2011 sur les deux stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde, et une pendant la période d'étiage de l'été 2013 sur la nouvelle station Louis Fargue (Figure 3-1).

Les deux campagnes réalisées au cours des hivers 2010 et 2011 n'ont été menées qu'à la station d'épuration Louis Fargue, dans le but d'une part d'obtenir un instantané des flux et concentrations des métaux entrant et sortant de la station en période sèche au cours de cycles quotidiens et hebdomadaires, et d'autre part afin d'améliorer les méthodes d'analyse. La première période d'échantillonnage fut une expérience de 24 heures, le 15 décembre 2010; la seconde a duré trois semaines, entre le 17 janvier et le 5 février 2011.

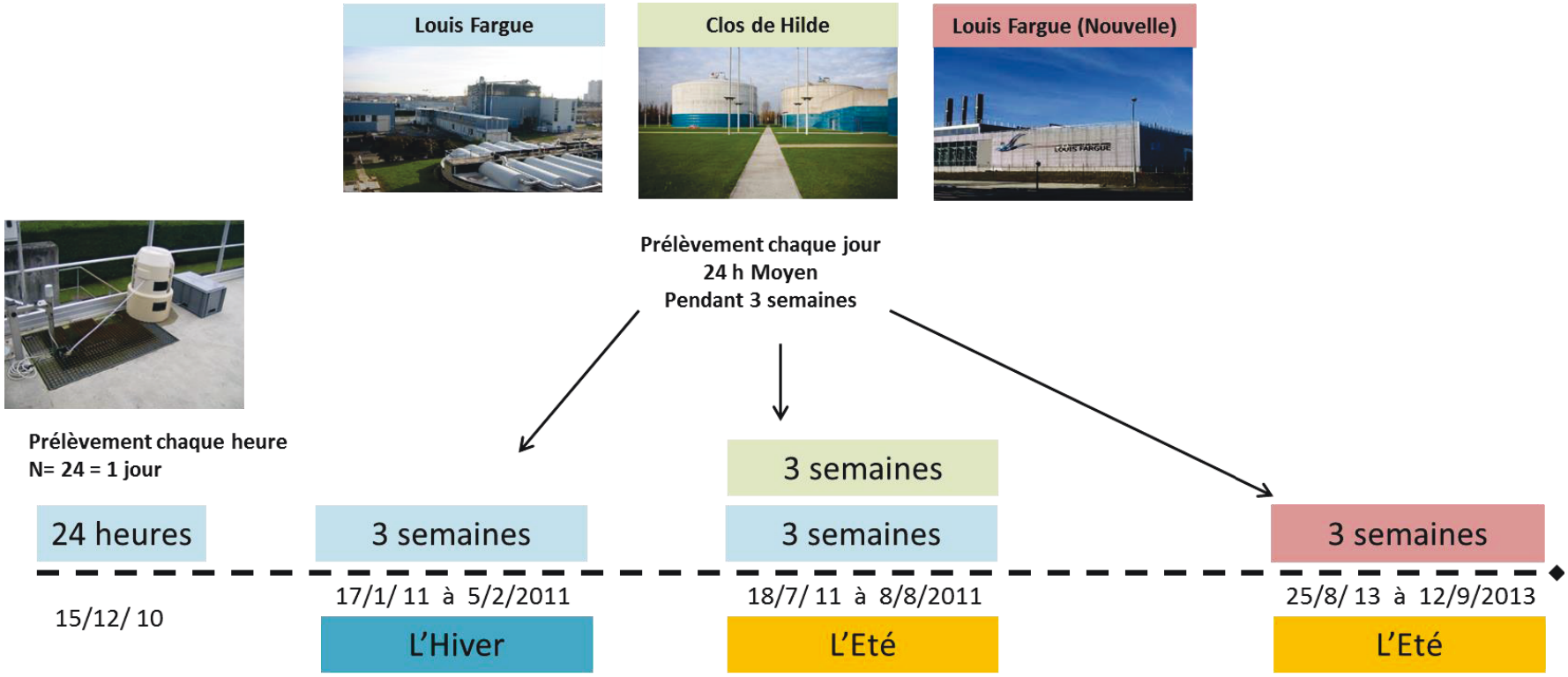


Figure 3-1: *Schéma des campagnes d'échantillonnage.*

Hiver 2011: Louis Fargue

Pour la période d'observation de 24 heures, deux préleveurs automatiques (de modèle American Sigma 900™; Figure 3-2A) ont été installés ; l'un au point de captage de l'eau brute (EB), l'autre au point de captage de l'eau traitée biologique (ETB). Un aliquote de 250 mL a été prélevé dans une bouteille de polypropylène de 1 L toutes les 15 minutes, donc 4 fois par heure pendant 24 heures.

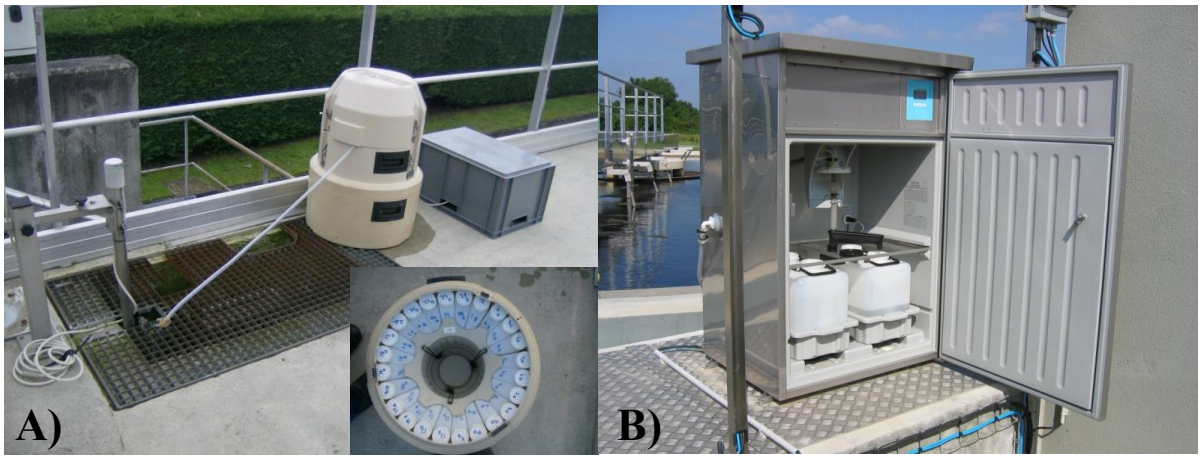


Figure 3-2: *Préleveur automatique, modèle American Sigma 900™ (A) et préleveurs réfrigérés automatiques permanents asservis aux débits installés par la Lyonnaise des Eaux (B).*

Pour la période d'échantillonnage quotidienne étalée sur trois semaines, les échantillons ont été recueillis au moyen de trois préleveurs réfrigérés automatiques permanents asservis aux débits installés par la Lyonnaise des Eaux (Figure 3-2B) aux points 'EB', eau décantée (ED) et 'ETB', qui recueillent un échantillon quotidien composé d'aliquotes prélevés à différents seuils de débits (Figure 3-3).

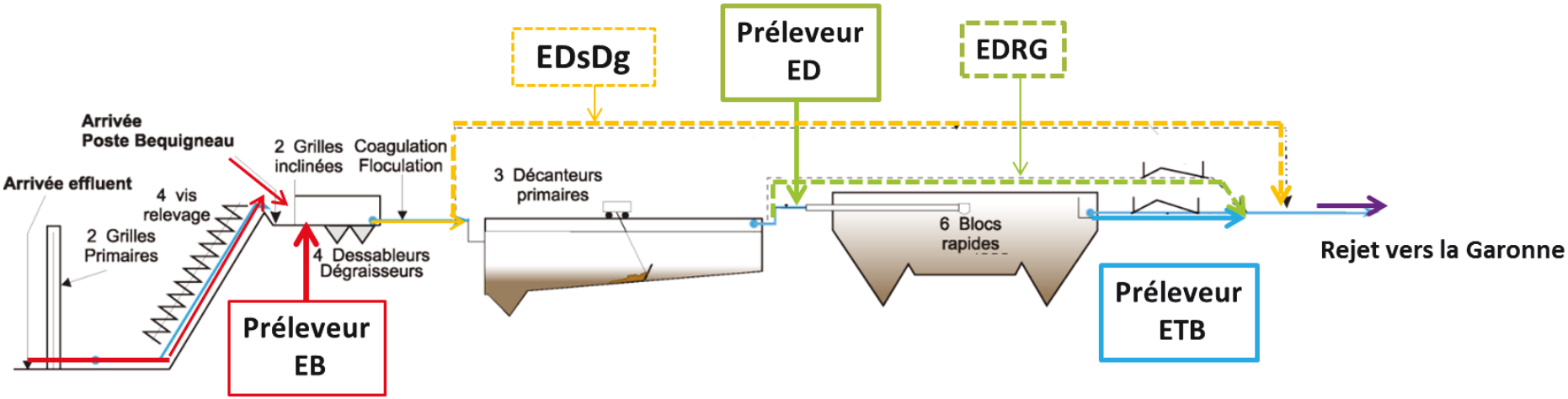


Figure 3-3: *Schéma d'échantillonnage pour les préleveurs automatiques permanents à Louis Fargue avant 2011.*

Eté 2011: Louis Fargue et Clos de Hilde

Au cours de la période d'étiage (été 2011) entre le 18 juillet et le 8 août 2011, une nouvelle campagne d'échantillonnage de trois semaines a été menée aux deux stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde. Pendant ces trois semaines, des échantillons asservis aux débits de 24 heures ont été recueillis à partir des préleveurs réfrigérés automatiques permanents à EB, ED et ETB à Louis Fargue (Figure 3-3) ainsi qu'aux préleveurs automatiques permanents de Clos de Hilde à EB, ED et ETB (Figure 3-4). Au cours de cette campagne d'échantillonnage, un préleveur automatique réfrigéré supplémentaire Buhler 2000™ a été installé à Louis Fargue après le dégraissage et l'abattement de sable, afin de recueillir des échantillons de l'eau EDsDg qui « by-passe » directement dans la Garonne avant le processus de décantation au cours d'épisodes pluvieux (voir Chapitre 2).

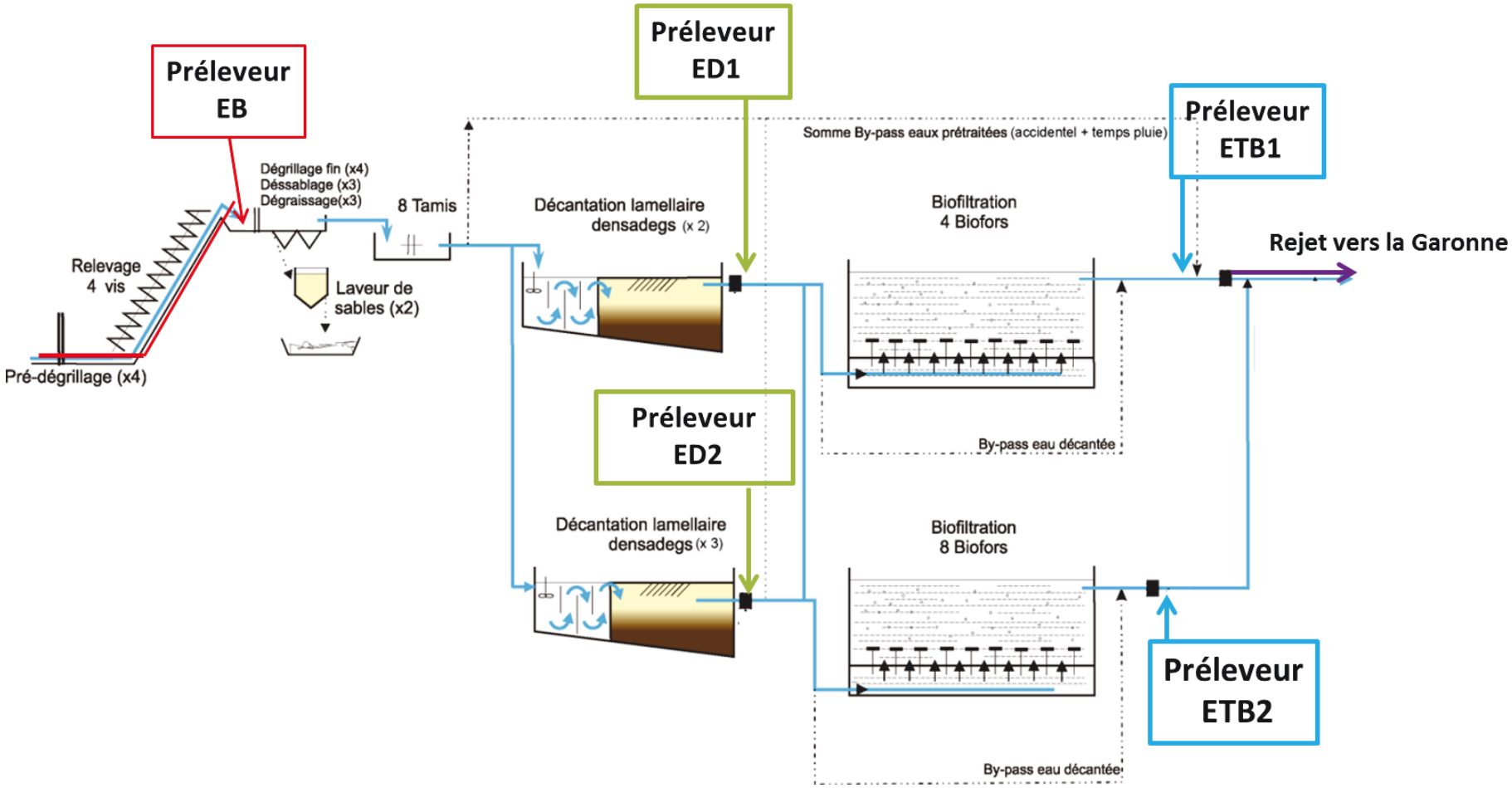


Figure 3-4: *Schéma d'échantillonnage pour les préleveurs automatiques permanents à Clos de Hilde.*

Eté 2013 : Louis Fargue

Enfin, une campagne d'échantillonnage supplémentaire d'une durée de trois semaines a été menée pendant la période d'étiage été 2013 à la nouvelle station d'épuration Louis Fargue (Figure 3-5).

Cette nouvelle station est équipée de bassins de décantation et de traitement biologique plus grands. De ce fait, le volume excédentaire (~50 %) d'eaux usées décantées qui était au préalable rejeté directement dans la Garonne peut à présent subir le processus de traitement biologique.

Les eaux usées décantées ne peuvent éviter le processus de traitement par biofiltration que dans des situations extrêmes, i.e. avec un débit supérieur à 2,4 $m^3.s^{-1}$. Cela ne s'est pas produit pendant la période d'observation (été 2013).

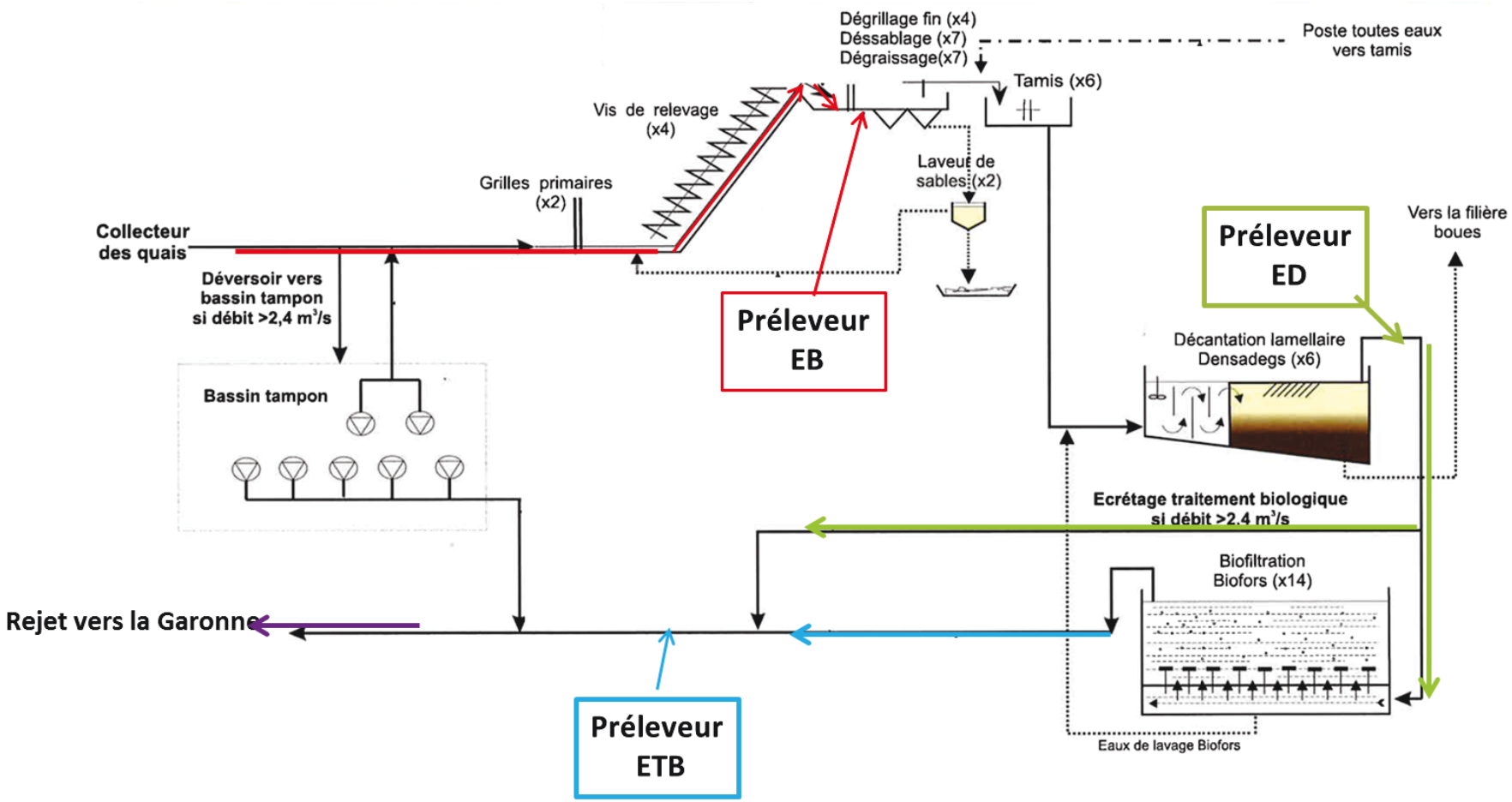


Figure 3-5: *Schéma d'échantillonnage pour les préleveurs automatiques permanents à Louis Fargue après la reconstruction en 2011.*

2. Echantillonnage et conditionnement de l'eau des stations d'épuration

Tous nos échantillonnages et tout le conditionnement des échantillons ont été effectués en suivant les techniques préalablement testées sur des échantillons d'eau de bassins versants par l'équipe TGM. Ces techniques ont été modifiées pour mieux rendre compte de la représentabilité des échantillons des stations d'épuration. Les échantillons prélevés par les préleveurs automatiques ont été transférés dans des bouteilles de polypropylène de 1 L. Toutes les bouteilles, tous les tubes d'échantillonnage et l'ensemble des autres équipements ont été prélavés en utilisant des techniques de nettoyage dans de l'HNO_3 à 10 % pendant un minimum de trois jours, puis rincés à plusieurs reprises avec de l'eau milli-Q (Schäfer et Blanc, 2002). Les témoins «blancs» de terrain étaient des bouteilles de polypropylène d'1 L remplie d'eau milli-Q. Tous les échantillons ont été immédiatement transportés au laboratoire où nous avons effectué les préparations. Cette adaptation du protocole a permis d'accroître l'efficacité de la préparation et de l'analyse des échantillons, mieux adaptées aux limitations du volume des échantillons et aux matrices spécifiques des sites.

Hiver 2011: Louis Fargue

Après avoir été transportés au laboratoire, les échantillons d'eaux usées ont été conditionnés et analysés en utilisant des procédures de laboratoire qui permettent l'analyse d'une fraction dissoute (< 0,2 µm) et une fraction totale (dissous + particulaire; Figure 3-6).

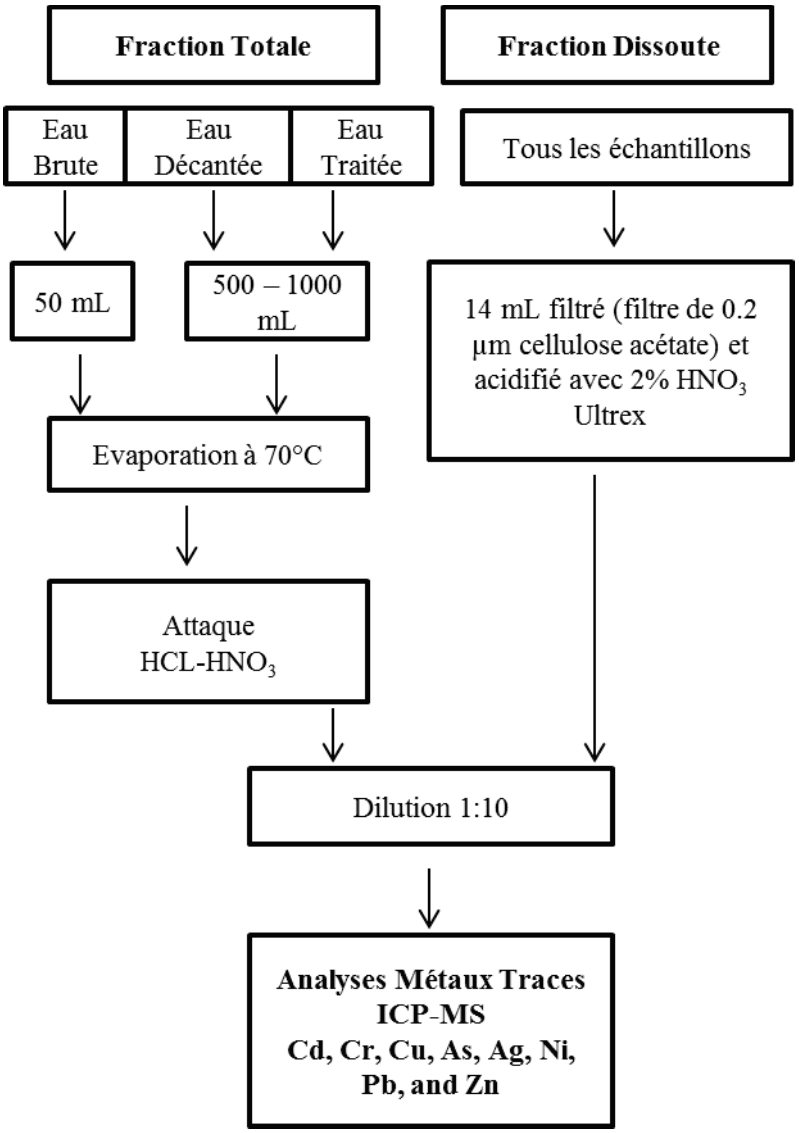


Figure 3-6: *Schéma de conditionnement et d'analyses des échantillons pour la station d'épuration Louis Fargue en hiver 2010-2011.*

Afin de récupérer la fraction dissoute, 14 mL ont été filtrés en utilisant une seringue et un filtre d'acétate de cellulose 0,2 µm puis acidifiés avec HNO_3 (2% HNO_3, J.T. Baker Ultrex) et enfin stockés à 4°C. Pour moyenner la fraction totale (dissous + particulaire), un sous-échantillon non-filtré d'un volume connu d'un maximum de 1000 mL, représentatif de la

fraction totale, a ensuite été évaporé à 70 °C pour le préparer à l'attaque acide. Tous les échantillons, les blancs de terrain et de laboratoire ainsi que deux échantillons certifiés ont été évaporés et solubilisés par une attaque acide de 1,5 mL HCl (12 M, Merck Suprapur) et 0,5 mL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur) à 110 °C pendant 2 heures utilisant un système d'attaque ouvert digiprep (DigiPREP MS®, SCP SCIENCE Figure 3-7, Balcerzak, 2002).

Figure 3-7: *Image de* DigiPREP MS®, SCP SCIENCE avec les tubes d'attaques.

Le matériau attaqué a été évaporé une nouvelle fois puis réduit à 14 mL avec 150 µL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur) et de l'eau Milli-Q® water. Tous les échantillons ont été stockés dans l'obscurité à 4 °C dans l'attente des analyses suivantes. Des échantillons certifiés BCR-713 et SLRS-4 ont été utilisés pour s'assurer de la précision de l'analyse (Segura et al., 2004). Des blancs analytiques ont aussi été analysés au moyen d'eau Milli-Q®. Les métaux des fractions particulaires ont été calculés en soustrayant les concentrations dissoutes des concentrations totales (voir section I.3).

Une fois les échantillons conditionnés et analysés, des interférences analytiques sur les éléments Ni, Cr et As sont apparues lorsqu'ils ont été mesurés par la méthode de spectromètre de masse à source de plasma induit (ICP-MS ; voir section II.2). Des ajustements (évaporation des fractions totale et dissoute avant l'attaque totale incluant H_2O_2, voir plus loin) ont été faits en conséquence en vue d'éliminer ces interférences pour la campagne suivante.

Eté 2011: Louis Fargue et Clos de Hilde; été 2013 : Louis Fargue

Comme le décrit la Figure 3-8, les échantillons ont été immédiatement transportés au laboratoire.

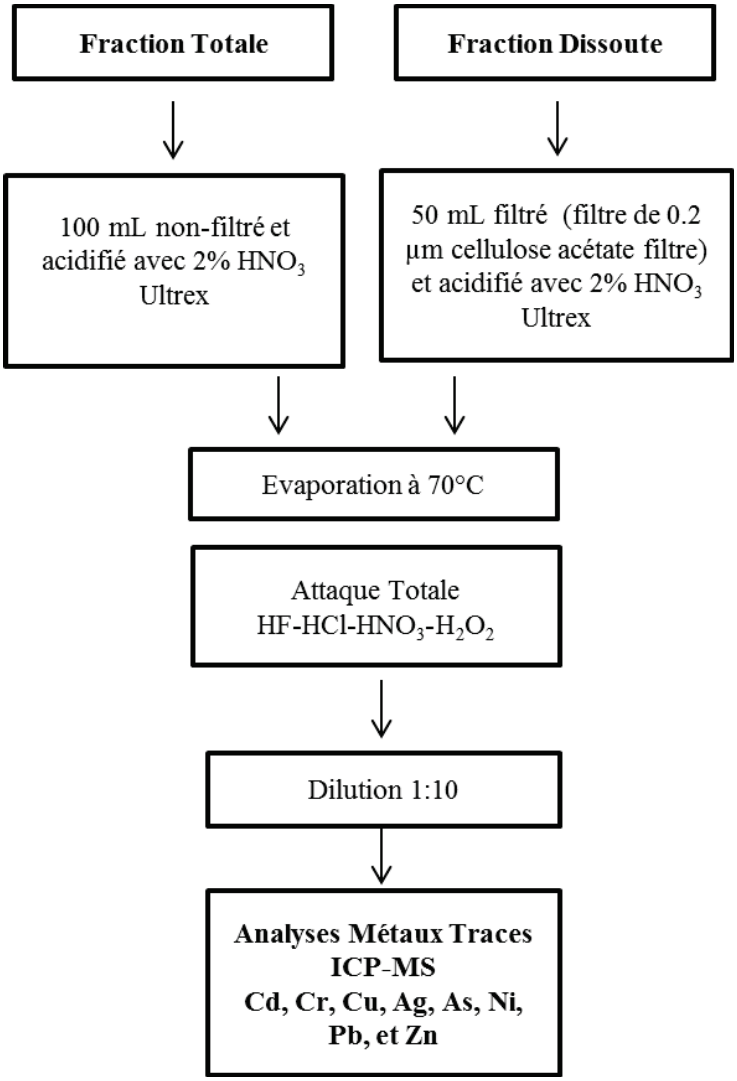


Figure 3-8: *Schéma de conditionnement et d'analyses des échantillons pour les stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde, été 2011.*

Un sous échantillon de 50 mL a été filtré au moyen d'une seringue filtre d'acétate de cellulose de 0,2 µm pour récupérer la fraction dissoute. Après l'expérience hivernale, en raison des inconvénients liés à de gros volumes d'échantillons et à des temps d'évaporation longs, il a été conclu après essais internes qu'un volume de 100 mL et de 50 mL était suffisant pour récupérer respectivement la concentration totale et les concentrations de métaux dissous. Il a aussi été conclu que l'évaporation et l'attaque acide sur les fractions totales et dissoutes

permettraient de supprimer des complexes causant des interférences matricielles qui s'étaient produites pendant l'analyse ICP-MS (Pickford et Brown, 1986, voir section II.2). De ce fait, le sous échantillon dissous de 50 mL ainsi qu'un échantillon non filtré supplémentaire de 100 mL représentatif de la fraction métallique totale ont été acidifiés avec du 2 % HNO_3 (2 %, J.T. Baker Ultrex) et stockés à 4°C jusqu'à ce que l'attaque acide soit menée. Tous les échantillons ont été évaporés à 70 °C et solubilisés au moyen d'une attaque acide de 1,5 mL HCl (12 M, Merck Suprapur), 0,5 mL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur), 2 mL HF (26 M Merck Suprapur), et 5 mL H_2O_2 (13 M, CHEM-LAB Ultra-pure) à 110°C pendant 2 heures utilisant un système d'attaque ouvert digiprep (DigiPREP MS®, SCP SCIENCE, Schäfer et Blanc, 2002). L'ajout de HF et H_2O_2 pour solubiliser les métaux dans la fraction minérale et la matière organique, respectivement, a aussi montré une plus importante récupération des ETM pendant les expériences en laboratoire et éliminé les interférences en provenance de résidus qui n'auraient probablement pas été dissous par la seule attaque d'*aqua regia.* Le matériau attaqué a été évaporé de nouveau, puis réduit à 14 mL avec 150 µL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur) et de l'eau Milli-Q®. Tous les échantillons ont été ensuite stockés dans l'obscurité à 4 °C dans l'attente des analyses suivantes. Des échantillons certifiés BCR-713 (eaux usées traitées) et SLRS-4 (eau fluviale) ont été utilisés pour vérifier la précision analytique. Les blancs analytiques ont eux aussi été mesurés avec de l'eau Milli-Q®.

3. Mode de détermination de la concentration en matière en suspension (MES)

Pour déterminer les concentrations en MES, un volume mesuré d'échantillon a été filtré avec des filtres pré-pesés en microfibre de verre de 0,7µm, puis pesés à nouveau après séchage au four à 50 °C pendant 48 heures (Figure 3-9).

Les concentrations de MES ont été calculées (1) par soustraction de la masse du filtre et de celle du filtre séché avec la MES divisée par le volume filtré (Coynel et al., 2004; Schäfer et al., 2002, Equation 3-1).

$$(M_{\text{filtre}+MES} - M_{\text{filtre}}) \div \text{Volume Filtré} = [MES] \qquad (3\text{-}1)$$

$M_{\text{filtre}+MES}$: masse (g) du filtre séché avec la MES filtrée

M_{filtre} : masse du filtre séché (g)

[*MES*] = concentration (mg.L^{-1}) de la MES

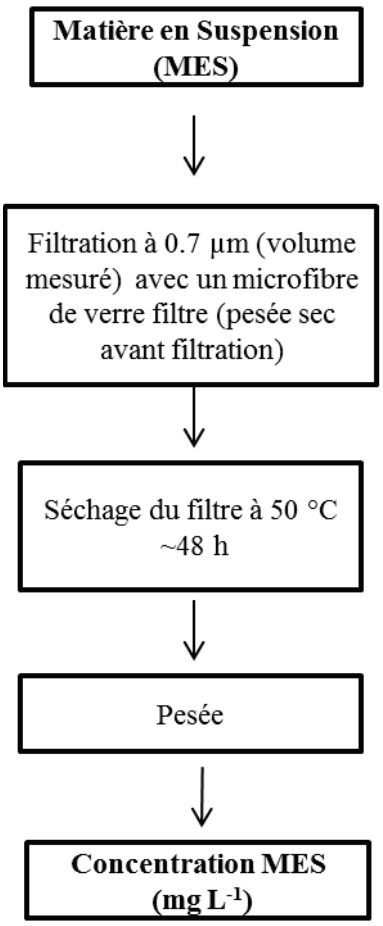


Figure 3-9: *Schéma de protocole pour déterminer la concentration en matière en suspension (MES).*

4. Concentrations ETM particulaires de l'eau aux stations d'épuration

Les concentrations en métaux en µg.L^{-1} ont été déterminées par analyse ICP-MS, pour les fractions dissoutes et totales de l'ensemble des échantillons prélevés. Les concentrations en métaux pour les fractions particulaires ont été déduites par soustraction de la concentration dissoute de la concentration totale (Buzier et al., 2006). Les concentrations en métaux

particulaires et les masses ont ainsi été calculées au moyen des équations suivantes (Equations 3-2 et 3-3) :

$$[Métal]_{total} - [Métal]_{dissous} = [Métal]_{particulaire} \quad (3.2)$$

$$[Métal]_{particulaire} \div [MES] = M_{métal} \quad (3.3)$$

$[Métal]_{total}$: concentration totale en métaux ($\mu g.L^{-1}$)

$[Métal]_{dissous}$: concentration en métaux dissous ($\mu g.L^{-1}$)

$[Métal]_{particulaire}$: concentration en métaux particulaires ($\mu g.L^{-1}$)

$[MES]$: concentration de la matière en suspension ($g.L^{-1}$)

$M_{métal}$: concentration pondérale en métaux particulaires ($\mu g.g^{-1}$)

Où la partie dissoute ($\mu g.L^{-1}$) est soustraite de la concentration totale en métaux ($\mu g.L^{-1}$) et la concentration particulaire ($\mu g.L^{-1}$) est divisée par la concentration en MES ($g.L^{-1}$) pour calculer la concentration pondérale particulaire des ETM (M en $\mu g.g^{-1}$) d'autre part.

5. Echantillonnage et traitement des boues et des sables des stations d'épuration

Des échantillons mensuels de boues centrifugées et de sables séparés pendant le traitement ont été prélevés entre avril 2012 et mars 2013 aux deux stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde. Les échantillons ont été prélevés aléatoirement dans les deux stations à partir de tas de boues et de sable, au moyen d'une tarière. Après prélèvement, de 5 à 10 échantillons individuels ont été mélangés pour produire un échantillon moyen composé. Les échantillons ont ensuite été séchés au four à une température de 50 °C, puis broyés avec un mortier en agate et stockés dans des sacs doublés en polypropylène dans l'attente des analyses suivantes.

6. Extractions sélectives et totales des ETM

Une attaque acide totale a été conduite sur tous les échantillons de boues et de sables ; puis des attaques sélectives de certains échantillons de boue ont été réalisées. La méthode de caractérisation des métaux liés à différentes phases particulaires par extractions chimiques

sélectives a fait l'objet de critiques, en raison notamment du manque de sélectivité des réactifs et de la réadsorption et redistribution possibles des métaux solubilisés sur d'autres fractions (i.e. Nirel et al., 1986; Rapin et al., 1986; Martin et al., 1987; Bourg, 1987; Tessier et Campbell, 1988; Van Benschoten et al., 1997; Bermond et Yousfi, 1997; Harrington et al., 1998). Ainsi, nous avons opté pour des attaques sélectives parallèles pour nous affranchir des effets de reprécipitation. Les protocoles d'attaques sélectives parallèles sont résumés dans la Figure 3-10.

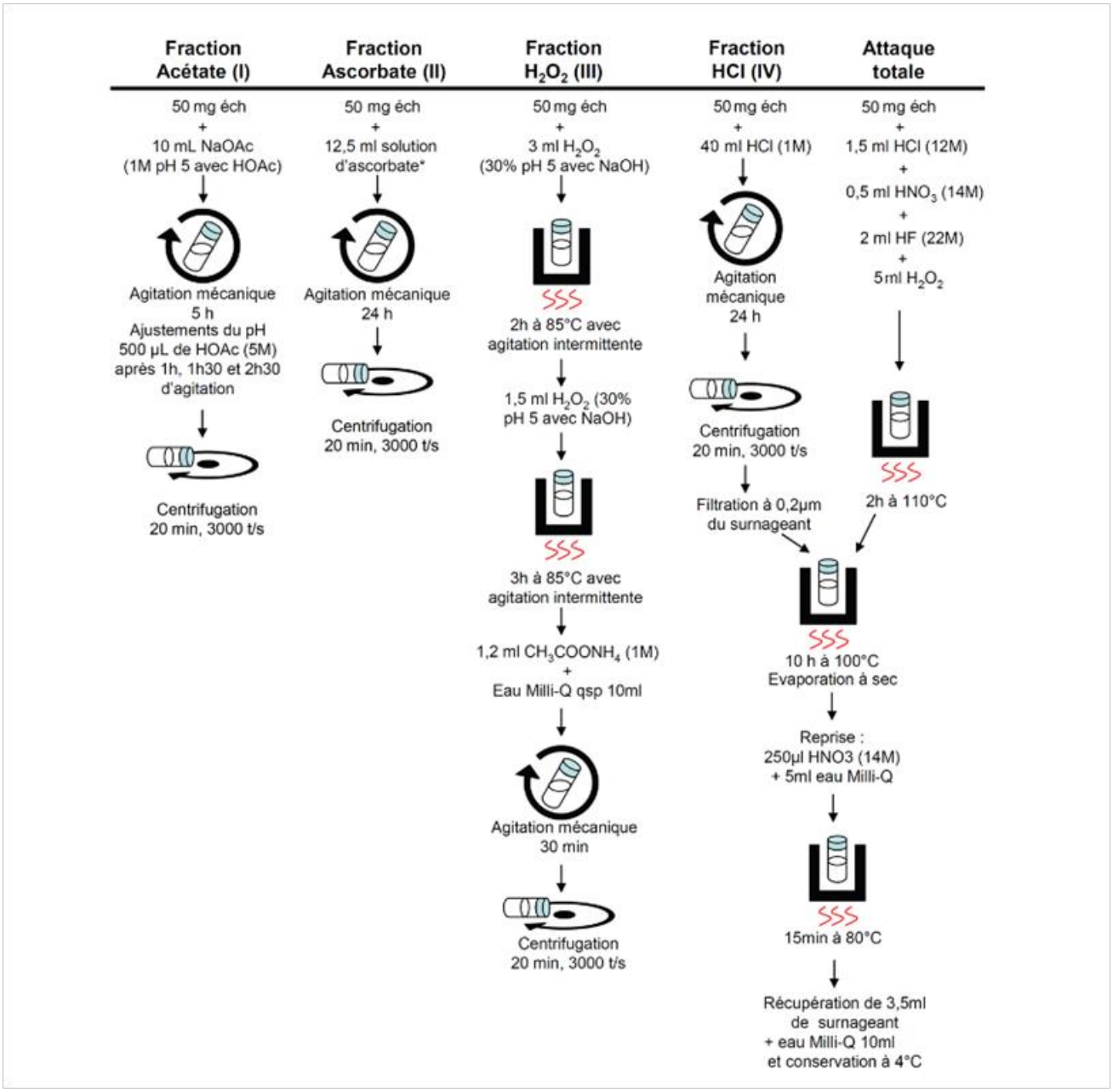


Figure 3-10: *Schéma du protocole des attaques sélectives parallèles et totales des boues et sable d'après de Lanceleur (2011) et Audry (2003).*

Les fractions obtenues sont les suivantes:

Fraction I Acétate – ETM principalement facilement échangeables et/ou liés aux carbonates

Les deux réactifs NaOAc + HOAc, les plus utilisés pour extraire la fraction «échangeables», sont susceptibles d'attaquer également les fractions carbonates, oxyhydroxydes de Mn, sulfates (Bordas et Bourg, 1998), ainsi que la matrice organique (Kersten et Förstner, 1987). En raison des problèmes résultants d'une approche de différenciation entre fraction «échangeables» et «carbonates», ces deux fractions ont été extraites conjointement avec le protocole suivant :

Prélèvement d'échantillons de ~50 mg avec 10 mL d'acétate de sodium (NaOAc1, 1 M), ajusté à pH 5 avec de l'acide acétique (HOAc2), sont ajoutés aux échantillons puis agités pendant 5 heures. Des ajustements de pH sont réalisés par ajout de 500 µL de HOAc (5 M) après 1 h, 1 h 30 et 2 h 30 d'agitation. D'après Orsini et Bermond (1993), ces ajustements de pH autour de 5 sont nécessaires ; en effet, le pH de la solution augmente lors de la dissolution de $CaCO_3$, entraînant la décroissance de la cinétique de dissolution.

Fraction II Ascorbate – ETM liés principalement aux oxydes de Fe et Mn mal cristallisés

Une extraction par un réducteur permet d'extraire les oxydes de Fe et de Mn. La solution d'attaque ascorbate est préparée en mélangeant dans une bouteille en Téflon (PFA, Nalgène®) 200 mL d'eau Milli-Q®, 10 g d'hydrogénocarbonate de sodium, $NHaCO_3$ (solution 103 tampon conservant le pH de la solution à 8), 10 g de citrate dihydrate de sodium, $C_6H_5Na_3O_72H_2O$. La solution est bullée à l'azote afin d'éliminer l'oxygène dissous. On ajoute ensuite 4 g d'acide ascorbique, $C_6H_8O_6$ (réducteur des oxydes). L'échantillon (200 mg) est mis en contact à température ambiante avec le réactif (12,5 ml de solution ascorbate) dans des tubes en Téflon (PFA, Nalgène®) pendant 24 heures sous agitation (agitateur par rotation verticale; Audry, 2003; Larrose, 2011).

Fraction III H_2O_2 – ETM majoritairement associés à la matière organique et les sulfures labiles

Une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) permet d'oxyder et de dissoudre la matière organique et les sulfures amorphes. La solution de H_2O_2 (30 %) est amenée à pH 5 par ajout de NaOH, et mise en contact avec l'échantillon pendant 5 h sous agitation à 85 °C. Après

refroidissement, de l'acétate d'ammonium (1 M) est introduit dans les tubes pour jouer le rôle de complexant (Ma et Uren, 1995; Castelle et al., 2007; Larrose, 2011).

Fraction IV HCl –dite réductible ou potentiellement biodisponible

Le but de cette attaque est de mettre en solution les éléments traces associés à la fraction réductible (oxydes de Fe et de Mn), à la fraction carbonatée, et aux monosulfures amorphes (AVS) et adsorbés sur les phyllosilicates. L'ensemble de ces fractions est considéré comme la fraction potentiellement biodisponible (Langston et al., 1999; Morse et Luther III, 1999). Un aliquote de ~40 mg de boue broyé et homogénéisé est digéré par 40 mL d'HCl (1 M, Merck Suprapur) pendant 24 heures avec une agitation constante. Les tubes d'attaque sont centrifugés pendant 30 minutes à 4000 $tr.min^{-1}$ et le surnageant est récupéré et évaporé. Le résidu (10 mL) est remis en solution dans 250 µL d' HNO_3 (14 M J.T. Baker Ultrex) et 5 mL d'eau MilliQ® puis est dilué avant d'être dosé à l'ICP-MS. Pour chaque série d'attaque des blancs et des sédiments certifiés de référence sont analysés dans les mêmes conditions que les échantillons. Les concentrations mesurées dans les blancs d'attaque sont systématiquement retranchées des concentrations des échantillons.

Fraction Totale

Un sous-échantillon de ~30 mg de boue et de ~100 mg de sable a été solubilisé par une attaque totale de 1,5 mL HCl (12 M, Merck Suprapur), 0,5 mL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur), 2 mL HF (26 M Merck Suprapur), et 5 mL H_2O_2 (13 M, CHEM-LAB Ultra-pure) à 110°C pendant 2 heures utilisant un système d'attaque ouvert digiprep (DigiPREP MS®, SCP SCIENCE; Schäfer et Blanc, 2002). Le matériau attaqué a été évaporé une nouvelle fois puis réduit à 14 mL avec 150 µL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur) et de l'eau Milli-Q®. Tous les échantillons ont ensuite été stockés à 4 °C dans l'attente des analyses suivantes. Des échantillons certifiés CNS311-050 (boue de STEP) ont été utilisés pour vérifier la précision analytique.

Le type d'échantillon (boue ou sable) ainsi que le protocole d'extractions sélectives que nous avons utilisé dans ce travail est résumé dans la Figure 3-11.

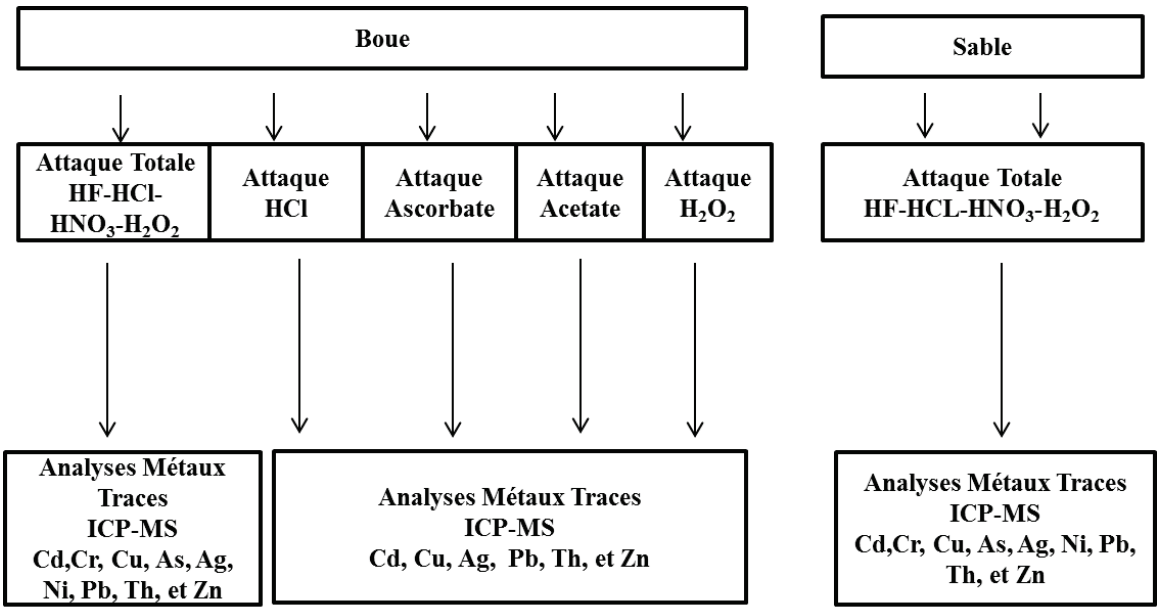


Figure 3-11: *Schéma d'analyse et de conditionnement des échantillons des boues et sables pour les stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde 2012- 2013.*

7. *Echantillonnage et traitement de l'eau au site d'observation de La Réole et sur le site de Bordeaux*

Sur le site d'observation de long terme de La Réole des échantillons d'eau quotidiens (pendant l'année 2011) ont été prélevés manuellement dans des bouteilles en polypropylène de 500 mL pour la détermination de la MES. En sus, des échantillons d'eau ont été prélevés manuellement en utilisant des techniques propres tous les 24 jours ~1 m de la berge et à une profondeur de 0,2-0,5 m, puis filtrés sur site (0,2 µm polycarbonate, Nucleopore®), acidifiés (2 % HNO_3, J.T. Baker Ultrex) et stockés à 4 C° dans des bouteilles de polypropylène de 30 mL (ex. Lanceleur et al., 2011a).

Sur le site de Bordeaux, des échantillons d'eau et de particules ont été prélevés deux fois par mois entre mars et octobre 2008 dans l'estuaire fluvial de la Gironde à l'extérieur de la ville de Bordeaux dans un rayon inférieur à 1 km des sorties des eaux usées de la station d'épuration Louis Fargue comme indiqué par Lanceleur et al. (2012). Les eaux de surface ont été prélevées dans des bouteilles Niskin lavées à l'acide, rincées avec de l'eau de l'estuaire en provenance du site à une profondeur d'environ 1 m, filtrées sur place (0,2 µm polycarbonate,

Nucleopore®), acidifiées (HNO_3; 2 %, J.T. Baker Ultrex), puis stockées à 4 °C dans des bouteilles de polypropylène de 30 mL.

Pour les deux sites, la MES a été prélevée par pompage de 40 à 200 L d'eau par un tube en poly-éthylène avec une pompe péristaltique (50 $L.min^{-1}$) dans un container préalablement rincé sur site et immédiatement centrifugée (Westfalia Seperator; 12.000 × *g*; 60 $L.h^{-1}$). Tous les échantillons de MES ont été séchés à 45 °C, puis réduits en poudre et homogénéisés avec un mortier en agate et stockés dans des sacs doublés en polypropylène dans l'attente des analyses suivantes.

II. Méthodes analytiques

1. Caractérisation physico-chimique des eaux

Les mesures de température, de conductivité, et du pH ont été réalisées avec une sonde sur les sites avec un WTW© Multiline. La calibration est effectuée au moyen de trois solutions étalons de pH 4, 7 et 10. La concentration en oxygène dissous a été mesurée avec une sonde DurOx 325®, calibrée régulièrement, dont la précision est de 0,5 % de la valeur mesurée.

2. Analyses de concentrations en ETM

Les ETM (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Th) des solutions d'attaques et/ou des fractions dissoutes ont été analysés par ICP-MS qui permet d'obtenir une mesure quasi-simultanée des concentrations des différents isotopes. Le ICP-MS se compose de six zones (Figure 3-12): (1) une zone d'introduction de l'échantillon, (2) une torche à plasma, (3) une interface concentrant et focalisant les ions, constituée de deux cônes métalliques en nickel (4) un système de lentilles optiques véhiculant les ions vers le dispositif de séparation des masses et arrêtant les particules et les espèces neutres , (5) un filtre de masse quadripolaire formé de quatre cylindres aimants métalliques de même longueur (15 à 20 cm) et de même diamètre (1 cm), en acier inoxydable, (6) un détecteur (Figure 3-12).

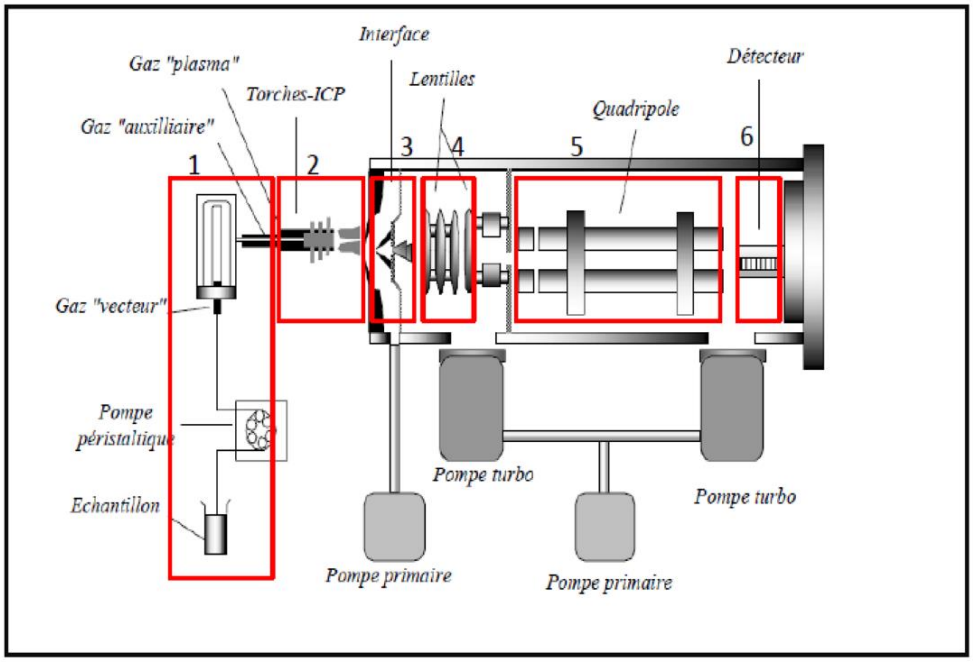


Figure 3-12: *Chaîne analytique de dosage d'ETM par ICP-MS.*

L'échantillon acidifié est amené au nébuliseur par une pompe péristaltique, où il est nébulisé sous la forme d'un brouillard de fines gouttelettes. Ensuite, l'aérosol est injecté dans une torche en quartz dans laquelle est maintenu un plasma d'argon (5000-8000 °K) qui induit l'ionisation des éléments contenus dans la solution. Les ions produits sont dirigés vers le spectromètre de masse avec un vide élevé (10-6 Pa) et sont alors focalisés par une série de lentilles polarisées vers un quadripôle qui dévie les ions selon leur rapport masse sur charge. Enfin, les ions sont mesurés au moyen d'un multiplicateur d'électrons, puis le nombre d'ions d'un isotope ayant traversé le spectromètre est compté. La sensibilité de l'appareil est ajustée avec une solution d'isotopes couvrant une large gamme de masse. Cette solution permet aussi d'ajuster les réglages pour limiter le taux d'oxydes et la formation d'ions doublement chargés à des valeurs inférieures à 2 %. Une calibration externe composée de 8 solutions standards permet la détermination des concentrations en ETM en convertissant les nombres de coups comptés pour chaque isotope en concentration. La dérive de sensibilité de l'appareil est contrôlée et corrigée en passant, tous les 5 échantillons, un point de la gamme étalon comme un échantillon. De la même manière, un blanc est passé tous les 5 échantillons pour contrôler d'éventuelles pollutions et les effets mémoire, ainsi que pour calculer les limites de détection (3 fois l'écart type des blancs, Annexe 8).

3. Dosage du carbone

Carbone dissous

Le principe de la mesure du carbone organique dissous (COD) est une oxydation thermique après une étape de décarbonatation (Sharp, 1993; Cauwet, 1994) sur échantillons conditionnés dans du verre décontaminé. L'appareil de mesure (Shimadzu TOC 5000) comprend une unité de décarbonatation où le CO_2 contenu dans l'échantillon acidifié (HCl ; 2 %, Merck Suprapur) est purgé par bullage sous O_2 ultra-pur pendant 10 minutes. Une seringue calibrée introduit un aliquote de 100 µl d'échantillon dans un four à 680 °C contenant un analyseur de platine dans une matrice de silice (Cauwet, 1994). Le CO_2 produit par la combustion du COD est transporté par un flux de N_2 pur vers un spectrophotomètre infrarouge générant un pic dont la surface est proportionnelle à la teneur en carbone organique. Trois réplicats sont réalisés pour chaque échantillon. L'étalonnage externe de l'appareil est effectué à l'aide d'une solution de phtalate de potassium. La limite de détection est estimée à 0,1 $mg.L^{-1}$ et la précision de la mesure est de l'ordre de 0,05 $mg.L^{-1}$. L'analyse du même échantillon non

acidifié permet d'obtenir les concentrations en carbone total dissous (CTD). Puis, par différence avec les concentrations en COD, nous obtenons les concentrations en carbone inorganique dissous (CID).

Carbone particulaire

L'analyse des concentrations en carbone organique particulaire (COP) se fait soit directement sur les particules broyées et séchées (i.e. boue de STEP), soit à partir des particules récupérées par filtration d'un volume de solution (i.e. l'eau de STEP) précis sur filtres Whatmann GF/F en fibre de verre de porosité 0,70 µm et préalablement brûlés à 500 °C et pré-pesés. Les filtres sont séchés à l'étuve à 60 °C pendant 2 heures puis repesés afin de déterminer la quantité de MES récoltée. Les filtres et/ou les échantillons de particules (~50 mg) sont décarbonatés à l'HCl (12 M, Merck Suprapur) et séchés sous hotte pendant une nuit. La mesure du COP est réalisée par un analyseur Carbone-Soufre LECO CS 230. Les composés organiques contenus dans l'échantillon sont oxydés par combustion à 850 °C sous flux d'oxygène. Le CO_2 issu de cette combustion est détecté par une cellule infrarouge (Cauwet et al., 1990; Abril et al., 2002; Etcheber et al., 2007). La calibration est réalisée à l'aide d'anneaux d'acier de teneur en carbone organique connue. La limite de détection est évaluée à 0,05 % (masse/masse) et la précision de la mesure est inférieure à 5 %.

4. Dosage du mercure particulaire

La teneur en Hg total dans les sédiments est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide après incinération sous flux d'O_2 (Castelle et al., 2007; Larosse, 2011). Le principe de la spectrométrie d'absorption est fondé sur l'absorption de l'énergie lumineuse par les atomes. L'échantillon est atomisé (dissociation thermique en atome libre), une source lumineuse émet vers un détecteur un rayonnement spécifique à l'élément analysé qui traverse l'échantillon atomisé. Les atomes concernés absorbent l'énergie émise pour se retrouver à un état excité. La différence du signal transmis entre le rayonnement qui a traversé la flamme et le rayonnement de référence mesuré sans échantillon donne l'absorbance de l'élément mesuré. En absorption atomique, c'est la quantité d'énergie absorbée par les atomes lors de leur excitation qui est déterminée. Cette absorbance (A_λ) est fonction de la concentration en Hg (C) et suit la loi de Beer-Lambert (Equation 3-4):

$$A_\lambda = \log (I_0/I) = \varepsilon_\lambda \times C \qquad (3.4)$$

Où I_0 : l'intensité initiale de la source lumineuse (rayonnement de référence),

I :l'intensité du rayonnement ayant traversé l'échantillon,

ε : le coefficient d'absorption molaire,

l : la longueur du trajet optique dans l'échantillon, et

C : la concentration de l'élément mesuré dans l'échantillon.

La technique utilisée pour l'analyse de Hg total particulaire est constituée de différentes étapes calcination, séchage, fixation et détection, gérées automatiquement par un analyseur de mercure (Direct Mercury Analyzer 80, MILESTONE) équipé d'un passeur automatique (Figure 3-13).

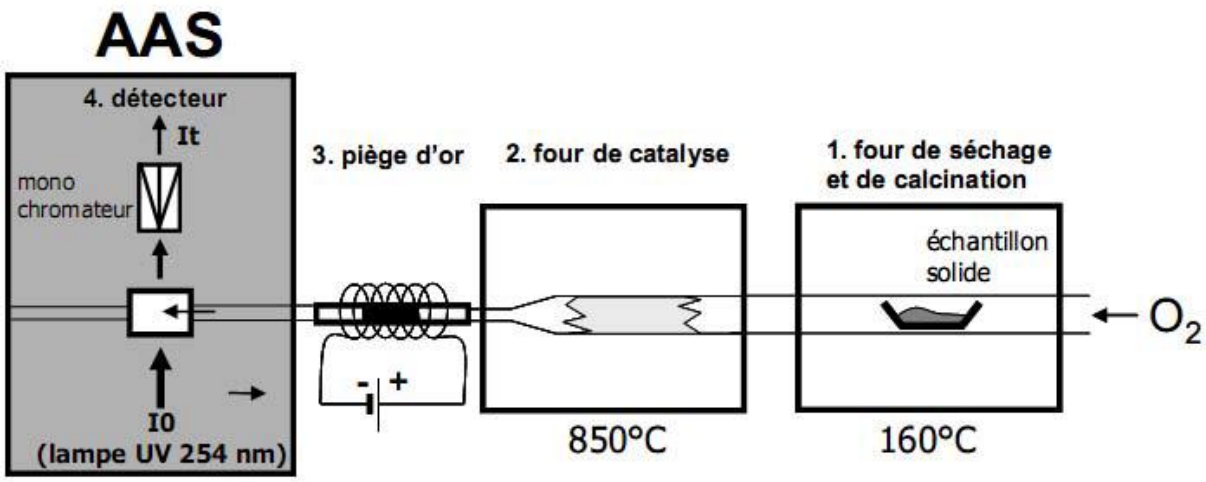


Figure 3-13: *Chaîne analytique automatisée de dosage de Hg particulaire.*

Dans un premier four un aliquote de l'échantillon broyé homogénéisé et séché, subi une combustion à 160 °C sous flux d'O_2. Un deuxième four à 850 °C contenant un tube catalytique permet la décomposition des gaz résultant de la combustion, les vapeurs de Hg entraînées par le flux d'oxygène sont fixées et préconcentrées sur un piège d'or. Celui-ci est alors chauffé très rapidement et les vapeurs de Hg sont envoyées vers le détecteur. Cet instrument présente de nombreux avantages. L'analyse est rapide (< 5 min) et se fait directement sur l'échantillon (0,05 à 0,1 g) séché et broyé, évitant ainsi toute pollution par ajout d'un réactif chimique. De plus, elle permet de très faibles limites de détection, de l'ordre de 2 $\mu g.kg^{-1}$ (3 fois l'écart type des

blancs). Cet appareil présente aussi l'avantage d'effectuer l'analyse directement sur l'échantillon séché et broyé, évitant toute contamination par ajout de réactif chimique, et diminuant les pertes éventuelles dans le cas de rendement d'extraction chimique faible (Figure 3-13). Dans ce travail, nous avons utilisé comme référence internationale l'IAEA 405 qui est un sédiment certifié à 810 $\mu g.kg^{-1}$ avec un intervalle de confiance de 95 % (i.e. 770-850 $\mu g.kg^{-1}$). La moyenne obtenue est de 793 ± 57 $\mu g.kg^{-1}$; la justesse est estimée à 98 % et la précision à 7 %.

III. Evaluation quantitative et qualitative des ETM

1. Calcul du flux des ETM

Les concentrations en métaux dissous et particulaires ainsi que les mesures quotidiennes de débits ont été utilisées pour calculer des flux quotidiens pondérés. Ensuite, une comparaison a été effectuée avec les flux ETM sur le site de La Réole, à l'entrée de l'estuaire fluvial, sur la branche de la Garonne.

Flux de MES

De la même manière que lors de travaux précédents (Audry et al., 2004a; Audry et al., 2006; Buzier et al., 2006; Coynel et al., 2007a; Lanceleur et al., 2011a) les valeurs des flux (*F*) de MES et des ETM ont été calculées en multipliant les concentrations en MES ou les concentrations en ETM et le débit d'eau correspondant.

$$F_{\text{MES}} = [MES] \times Q^{l'\text{eau}} \qquad (3\text{-}5)$$

$$F_{\text{Métal}} = [Métal] \times Q^{l'\text{eau}} \qquad (3\text{-}6)$$

F_{MES} : le flux de matiere en suspension ($g.j^{-1}$),

$F_{\text{Métal}}$: les flux des métaux (ETM; $g.j^{-1}$),

[*MES*] : la concentration de la matière en suspension ($g.m^{-3}$),

[*Métal*] : la concentration en ETM ($g.m^{-3}$), et

$Q^{l'\text{eau}}$: le débit d'eau ($m^3.j^{-1}$).

Flux de ERG

L'eau rejetée directement dans la Garonne (ERG) depuis Louis Fargue avant 2011 n'est pas mesurée directement mais calculée à partir d'échantillons mesurés aux points EDRG et ETB par le calcul suivant:

$$F_{ERG} = F_{EDRG} + F_{ETB} + F_{EDsDg} * \text{épisodes pluvieux} \qquad (3\text{-}7)$$

Où

F_{ERG} : le flux d'eau rejetée directement dans la Garonne ($g.j^{-1}$),

F_{EDRG} : le flux d'eau décantée by-passée vers la Garonne ($g.j^{-1}$),

F_{ETB} : le flux calculé à partir des concentrations mesurées à partir de l'eau traitée biologique ($g.j^{-1}$), et

F_{EDsDg} : le flux en métaux des eaux déssablées et dégraissées ($g.j^{-1}$).

Les flux des EDsDg sont utilisés pour calculer le flux d'eau by-passée avant la décantation au cours d'épisodes pluvieux (voir section I.1, Figure 3-2).

Flux annuel pondéré

Les concentrations ETM et MES ont été utilisées pour calculer et comparer les flux quotidiens en provenance des STEP et dans la Garonne au site de La Réole. Les données relatives au débit quotidien de la Garonne sur le site de La Réole ont été obtenues auprès de la Banque-Hydro (HYDRO, 2011) et de la Lyonnaise des Eaux pour les STEP.

Site de La Réole

Considérant que les concentrations et débits en ETM dans la rivière ne varient que faiblement en 24 heures dans des conditions de débit faible, les flux quotidiens particulaires et dissous au site de La Réole et dans les STEP ont été estimés à partir des débits quotidiens, des concentrations quotidiennes, et des concentrations ETM dissous ponctuelles (La Réole) ou

quotidiennes (STEP) à partir de l'équation généralement utilisée (i.e. Meybeck et Ragu, 1996; Schäfer et al., 2002) comme suit:

$$F = C_i \times Q_i \tag{3.8}$$

Où

C_i: la concentration associée aux échantillons individuels,

Q_i: le débit moyen quotidien au moment du prélèvement, et

F: le flux calculé d'ETM.

Eaux usées

Le flux annuel pondéré a été calculé à l'aide de l'équation du flux intégral (Walling et Webb, 1985; Schäfer et al., 2002) suivante:

$$F_a = K \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i Q_i}{\sum_{i=1}^{n} Q_i} Q' \tag{3.9}$$

$$F_d = \frac{F_a}{365} \tag{3.10}$$

Où

K: le facteur de conversion pour tenir compte de l'estimation de la période de charge et des unités de mesure (3600 $s.h^{-1} \times 24$ h),

n: le nombre d'analyses chimiques,

Qi: le débit instantané mesuré durant la campagne d'échantillonnage,

Ci: la concentration instantanée mesurée et/ou calculée (par ex. ERG à Louis Fargue),

Q': le débit annuel moyen, et

F_a: le flux annuel estimé puis divisé par 365 jours pour obtenir F_d: les flux quotidiens moyens pondérés dans la STEP.

2. *Calcul de l'abattement*

Le pourcentage estimé de métaux abattus à chaque étape de purification des eaux usées a été déterminé en calculant les valeurs de flux (Buzier et al., 2006). Les calculs concernant les deux stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde pour les échantillons moyens quotidiens sont les suivants :

$$\% R_{Total} = [1- (F_{ERG}/F_{EB})] \times 100 \quad (3\text{-}9)$$

$$\% R_{Décantation} = [1- (F_{ED}/F_{EB})] \times 100 \quad (3\text{-}10)$$

$$\% R_{Traitement\ Biologique} = \% R_{Total} - \% R_{Decantation} * \text{temps sec} \quad (3\text{-}11)$$

Où

R_{Total}: rendement total d'abattement des métaux exprimé en pourcentage (%),

F_{ERG}/F_{EB}: le rapport des flux métalliques rejetés à la Garonne sur les flux métalliques entrants dans la STEP,

$R_{Décantation}$: rendement d'abattement des métaux à la sortie de l'étape de décantation exprimé en pourcentage (%),

F_{ED}/F_{EB} : le rapport des flux métalliques après l'étape de décantation sur les flux métalliques entrant dans la STEP, et

$R_{Traitement\ Biologique}$: rendement d'abattement des métaux à la sortie de l'étape traitement biologique exprimé en pourcentage (%).

Où le pourcentage abattu (% *R)* est F_{ERG} divisé par F_{EB} et F_{ED} pour le R_{total} d'une part et le $R_{décantation}$ d'autre part. Du fait de temps de résidence pouvant aller jusqu'à 8 heures, les

échantillons d'eau ont été seulement prélevés à EB et ETB pendant la campagne 24 heures suivi de l'hiver 2011 à Louis Fargue. De ce fait, l'abattement du traitement biologique a été calculé seulement pendant les campagnes d'échantillonnage quotidiennes de 3 semaines.

3. Système d'évaluation de la qualité de l'eau

Le Système d'Evaluation de la Qualité de l'eau (SEQ) du Ministère de l'Ecologie, de l'Environnement et du Développement Durable (2003) et des Agences de l'eau (SEQ-Eau, version 2003), mesure la qualité physico-chimique de l'eau ainsi que sa capacité à assurer de bonnes conditions de vie nécessaires aux organismes aquatiques. L'évaluation porte sur trois critères principaux: la potentialité biologique (vie des organismes, aquaculture, élevage, irrigation), l'usage pour l'eau potable, et l'usage pour les loisirs et sports nautiques (SEQ-Eau, 2003). Le croisement de l'évaluation de ces trois critères permet d'aboutir à une mesure affinée de la qualité de l'eau. La potentialité biologique et l'usage pour l'eau potable établissent les deux seuils qui permettent de classer la qualité de l'eau entre « très bonne » et « mauvaise ». La « très bonne » qualité est déterminée par le seuil maximum admis en eau potable, la « mauvaise » qualité est déterminée par le seuil de potentialité biologique. Entre ces deux extrêmes, la gradation de la qualité de l'eau s'effectue en trois classes intermédiaires, « bonne », « passable » et « médiocre », par ordre décroissant (Tableaux 3-1 et 3-2).

Tableau 3-1: *SEQ concentrations des micropolluants de la fraction dissoute (µg.L^{-1}, d'après SEQ-Eau, 2003).*

(µg.L^{-1})	*Très Bonne*	*Bonne*	*Passable*	*Médiocre*	*Mauvaise*
Zn	*< 0.23*	*2.3*	*23*	*52*	*52 <*
Cu	*< 0.017*	*0.17*	*1.7*	*2.5*	*2.5 <*
Pb	*< 0.21*	*2.1*	*21*	*50*	*50 <*
Cd	*< 0.001*	*0.01*	*0.1*	*0.37*	*0.37 <*
Ni	*< 0.25*	*2.5*	*20*	*40*	*40 <*
As	*< 1*	*35*	*70*	*100*	*100 <*
Cr	*< 0.04*	*0.4*	*3.6*	*50*	*50 <*

Tableau 3-2: *SEQ concentrations des micropolluants de la fraction particulaire (mg.kg^{-1}, d'après SEQ-Eau, 2003).*

(mg.kg^{-1})	*Très Bonne*	*Bonne*	*Passable*	*Mauvaise*
Zn	**< 12**	**120**	**460**	**460 <**
Cu	**< 3.1**	**31**	**140**	**140 <**
Pb	**< 3.5**	**35**	**120**	**120 <**
Cd	**< 0.23**	**1.0**	**4.3**	**4.3 <**
Ni	**< 2.2**	**22**	**48**	**48 <**
As	**< 1**	**9.8**	**33**	**33 <**
Cr	**< 4.3**	**43**	**110**	**110 <**

Un nombre minimum et une répartition régulière des prélèvements au cours de la période d'étude sont requis pour qualifier chaque altération. La qualité par altération est déterminée par le prélèvement le plus déclassant constaté dans au moins 10 % des prélèvements. En 2010, l'arrêté de surveillance des systèmes aquatiques, complétant la DCE (2010), s'est substitué au SEQ. Les critères DCE sont plus restrictifs et ne prennent pas en compte la fraction particulaire. Or, en milieu fluvial, la plupart des métaux toxiques pour les écosystèmes aquatiques sont transportés à plus de 90 % sous forme particulaire. Ainsi, pour ce travail, le système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (SEQ) a été utilisé comme outil de mesure de la qualité des eaux usées traitées sortant des stations d'épuration. Bien que les eaux usées traitées provenant des stations d'épuration soient largement diluées en raison du haut débit de la Garonne, l'accumulation localisée d'ETM et/ou le panache à proximité des sorties d'effluents peuvent avoir un effet sur la qualité de l'eau dans laquelle les organismes aquatiques migrent et se nourrissent. De plus, la dégradation de la qualité de l'eau ainsi que l'accumulation d'ETM deviennent un problème lors des périodes de faibles débits.

Conclusion

Ce chapitre a précisé les stratégies d'échantillonnage, les protocoles de traitement des échantillons ainsi que les méthodes analytiques employées dans ce travail. Les adaptations des protocoles ont été effectuées pour répondre aux conditions d'échantillonnage rencontrées sur le terrain et aux types de matrice d'échantillons. Il est essentiel que la recherche produite par le présent travail soit fondée sur des analyses géochimiques qui reflètent des résultats exacts, précis et reproductibles. Ces résultats pourront ainsi servir de point de départ au traitement et à l'interprétation scientifique.

CHAPITRE 4

ETUDE DE CONCENTRATIONS, TRANSFERTS, ET ABATTEMENT DES ETM PAR TEMPS SEC

CHAPITRE 4

Introduction

Par son dimensionnement et la technologie mise en œuvre pour satisfaire des objectifs de traitement définis, une station d'épuration est avant tout un système unique dont le fonctionnement global dépend de celui de ses différentes parties. Avant de comparer les deux stations d'épuration, il est donc nécessaire de comprendre le fonctionnement de chacun des systèmes et de leurs composantes. Ce chapitre a pour objectif de comprendre la dynamique des transferts et la réactivité des ETM au sein de la station d'épuration la plus importante de Bordeaux, Louis Fargue, lors de conditions sèches, pour (a) optimiser le protocole expérimental en termes de fréquence et de représentativité des échantillonnages, (b) quantifier la qualité des eaux et les performances du traitement par rapport aux ETM, qui sont dépendantes des procédés (technologiques) utilisés dans la station, et (c) d'établir le « niveau de base » des teneurs, des concentrations et des flux d' ETM par temps sec.

Ce chapitre est divisé en deux sections portant sur la station Louis Fargue:

1. La présentation et la discussion des données relatives aux concentrations (a) de MES, (b) totales, dissoutes et particulaires des ETM et (c) en Carbone Organique (dissous et particulaire; Lanoux, 2013) pendant une première campagne d'échantillonnage (horaire sur 24 heures en période sèche).

2. La comparaison de ces données avec celles acquises lors de la seconde campagne d'échantillonnage (échantillon moyen journalier sur une période de trois semaines, en période sèche), grâce à laquelle les concentrations et les flux en ETM représentatifs seront établis et serviront à caractériser la qualité des eaux (au sens de SEQ, 2003), la performance du traitement global de la station et chacune de ses composantes, afin d'établir un « niveau de base » de la contamination urbaine par temps sec, et une comparaison avec d'autres stations d'épuration en France et à l'étranger.

A partir d'un protocole expérimental optimisé et de valeurs de référence pour les périodes sèches, il sera possible d'approfondir la quantification et la qualification de chaque système (i.e. d'autres stations d'épuration dans la CUB), ainsi que d'évaluer les conséquences possibles sur les milieux naturels qu'ils affectent.

I. Continuous 24 hour monitoring of trace element elements from influent and biologically treated water at treatment plant Louis Fargue

1. Characterization of trace elements during one day monitoring: their behaviour and possible sources.

On December 15th, 2010, hourly measured suspended particulate matter (SPM) concentrations of the influent water (IW) were controlled primarily by the hourly discharge (Figure 4-1). Hourly suspended particulate matter (SPM) displayed an augmentation that started at ~7 am (~50 mg.L^{-1}) until 12 pm (~200 mg.L^{-1}). A strong diminution of SPM then occurred from 12 am to 7 am (~125-50 mg.L^{-1}) in the morning (Figure 4-1). The SPM in the biologically treated water (BTW) was relatively constant (~25-60 mg.L^{-1}), suggesting more or less homogeneous particle loads. This would be expected due to the decantation step before biological treatment and the limitation in volume of the biologically treatment basin coupled with the long treatment time (~6 to 10 hours) in this step of the treatment process.

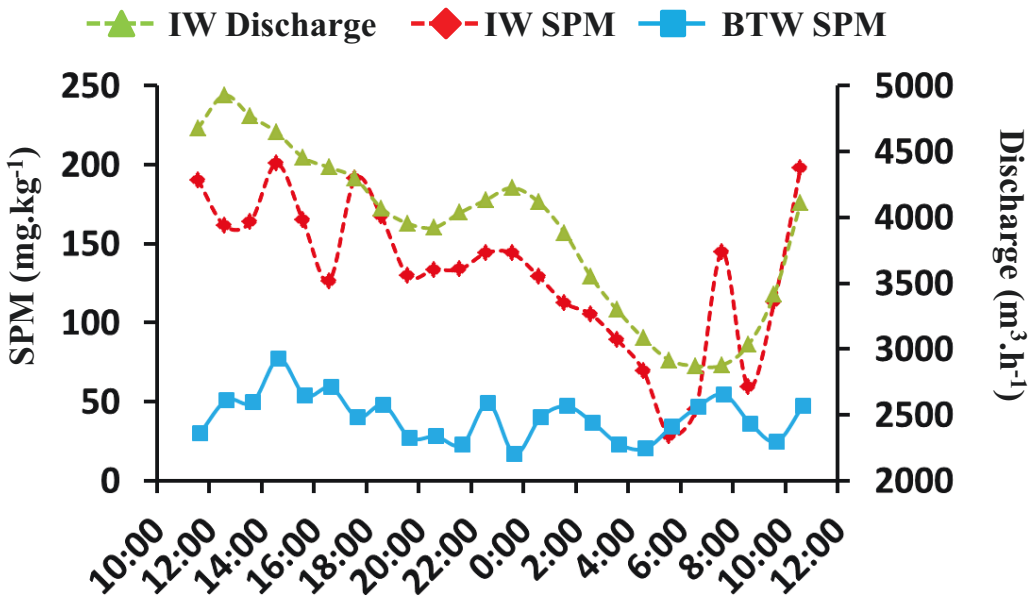


Figure 4-1: *The SPM concentrations of influent (red diamonds with dashed line) and biologically treated water (blue squares with solid line) and Influent water discharge (green triangles with dashed line) during a one day monitoring campaign. Hourly influent discharge values were calculated using yearly averages of hourly discharge by Lyonnaise de Eaux (unpublished data).*

Resulting concentrations for four trace elements, Cd, Pb, Cu and Zn, from the 24 hour sampling campaign are shown in Figures 4-2 and 4-3 and presented below.

Cd

Hourly total Cd (Cd_T) concentrations in IW showed an evening to late night decrease that started after ~6 pm (~0.23 µg.L^{-1}) to 8 pm (0.19 µg.L^{-1}) and remained relatively constant until after ~2 am (0.13 µg.L^{-1}). A sharp decrease in Cd_T then occurred until ~6 am (~0.08 µg.L^{-1}) until a morning increase after ~7 am (~0.11 µg.L^{-1}) to 12 pm (~0.26 µg.L^{-1}). The Cd_T concentrations in the BTW consistently ranged from ~0.03 to 0.08 µg.L^{-1}. Hourly particulate Cd (Cd_P) concentrations in both IW and BTW ranged from ~0.16 to 2.1 mg.kg^{-1}. Dissolved Cd (Cd_D) concentrations measured in IW ranged from ~0.02 to 0.04 µg.L^{-1} displaying a daily cycle and BTW Cd_D concentrations ranged from ~0.02 to 0.03 µg.L^{-1} (Figure 4-2).

Pb

Hourly IW Total Pb (Pb_T) concentrations decreased after ~10 pm (~4.2 µg.L^{-1}) to 6 am (~1.4 µg.L^{-1}) and increased from ~7 am (~3.2 µg.L^{-1}) to 12 pm (~8.7 µg.L^{-1}; Figure 4-2). From 12 pm to 10 pm, IW Pb_T concentrations increased and decreased within the same relative range between 3.0 and 5.6 µg.L^{-1}. The BTW Pb_T ranged from 0.57 to 1.7 µg.L^{-1}. The IW and BTW Particulate Pb (Pb_P) concentrations were similar and ranged from ~9.3 to 52 mg.kg^{-1}. Concentrations of dissolved Pb (Pb_D) in IW and BTW concentrations were also similar and ranged from ~0.22 to 0.74 µg.L^{-1} and ~0.22 to 0.36 µg.L^{-1}, respectively (Figure 4-2).

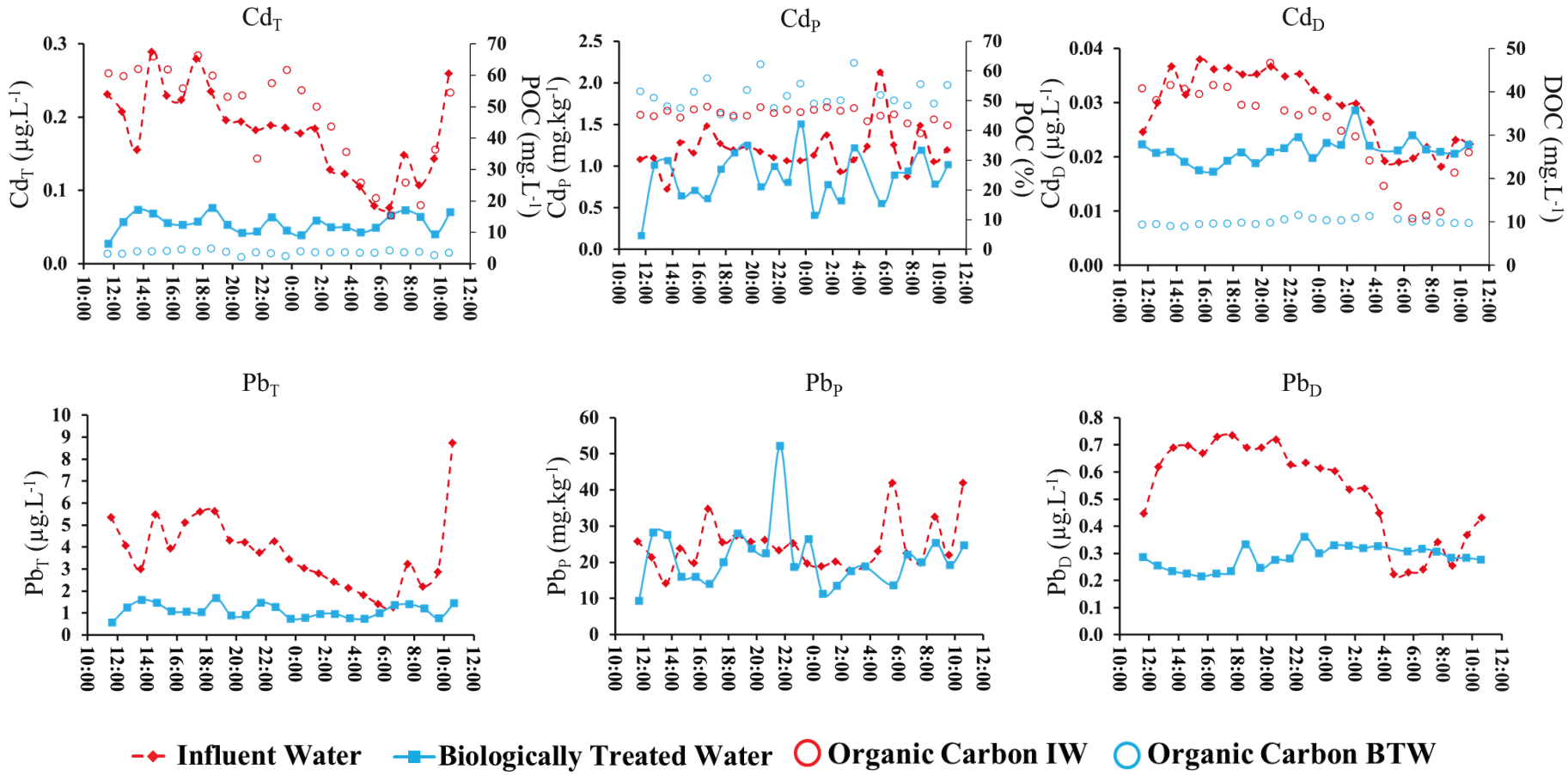


Figure 4-2: *Total (X_T, µg.L^{-1}), particulate (X_P, mg.kg^{-1}), and dissolved (X_D, µg.L^{-1}) concentrations of Cd and Pb, Particulate Organic Carbon (POC, mg.L^{-1} et %, Lanoux 2013) and Dissolved Organic Carbon (DOC, mg.L^{-1}, Lanoux, 2013) during the 24 hour sampling period at WWTP Louis Fargue, where IW is denoted by red and BTW is denoted by blue symbols.*

Cu

Hourly total Cu (Cu_T) concentrations of IW displayed a late night decrease from after ~3 am (~65 µg.L^{-1}) to 6 am (~24 µg.L^{-1}) with an increase starting at ~7 am (~36 µg.L^{-1}) to 10 am (~85 µg.L^{-1}). From 12 pm to 5 pm, Cu_T concentrations increased and decreased within the same relative range between 76 to 85 µg.L^{-1}, then steadily decreased until after 8 pm (60 µg.L^{-1}) where Cu_T concentrations increased again until after 11 pm (72 µg.L^{-1}), and remained stable until after 2 am. The Cu_T in the BTW ranged from ~11 to 34 µg.L^{-1}. The particulate Cu (Cu_P) concentrations in both IW and BTW were in the range of ~200 to 780 mg.kg^{-1} with the maximum concentrations measured at 5 am in IW. Concentrations of dissolved Cu (Cu_D) in IW during daytime hours were from~17 to 24 µg.L^{-1} and BTW were consistently in the range of ~7.2 to 8 µg.L^{-1} (Figure 4-3).

Zn

Hourly IW total Zn (Zn_T) concentrations showed a slow, but consistent, decrease after 5 pm (137 µg.L^{-1}) until after 2 am (~82 µg.L^{-1}). Concentrations of Zn_T decreased further until 6 am (45 µg.L^{-1}), after which time, an increase to the highest value of 300 µg.L^{-1} after 10 am occurred. From 12 pm to 2 am, IW Zn_T concentrations ranged from ~100 to 170 µg.L^{-1}. The Zn_T concentrations in BTW ranged from ~18 to 40 µg.L^{-1}. Particulate Zn (Zn_P) in IW concentrations were ~500 to 1600 mg.kg^{-1}, with the highest peak of 1600 mg.kg^{-1} at 5 am. The Zn_P concentrations in BTW ranged from ~15 to 545 mg.kg^{-1}. Dissolved Zn (Zn_D) concentrations in IW and BTW were within the same range of ~15 to 29 µg.L^{-1} (Figure 4-3).

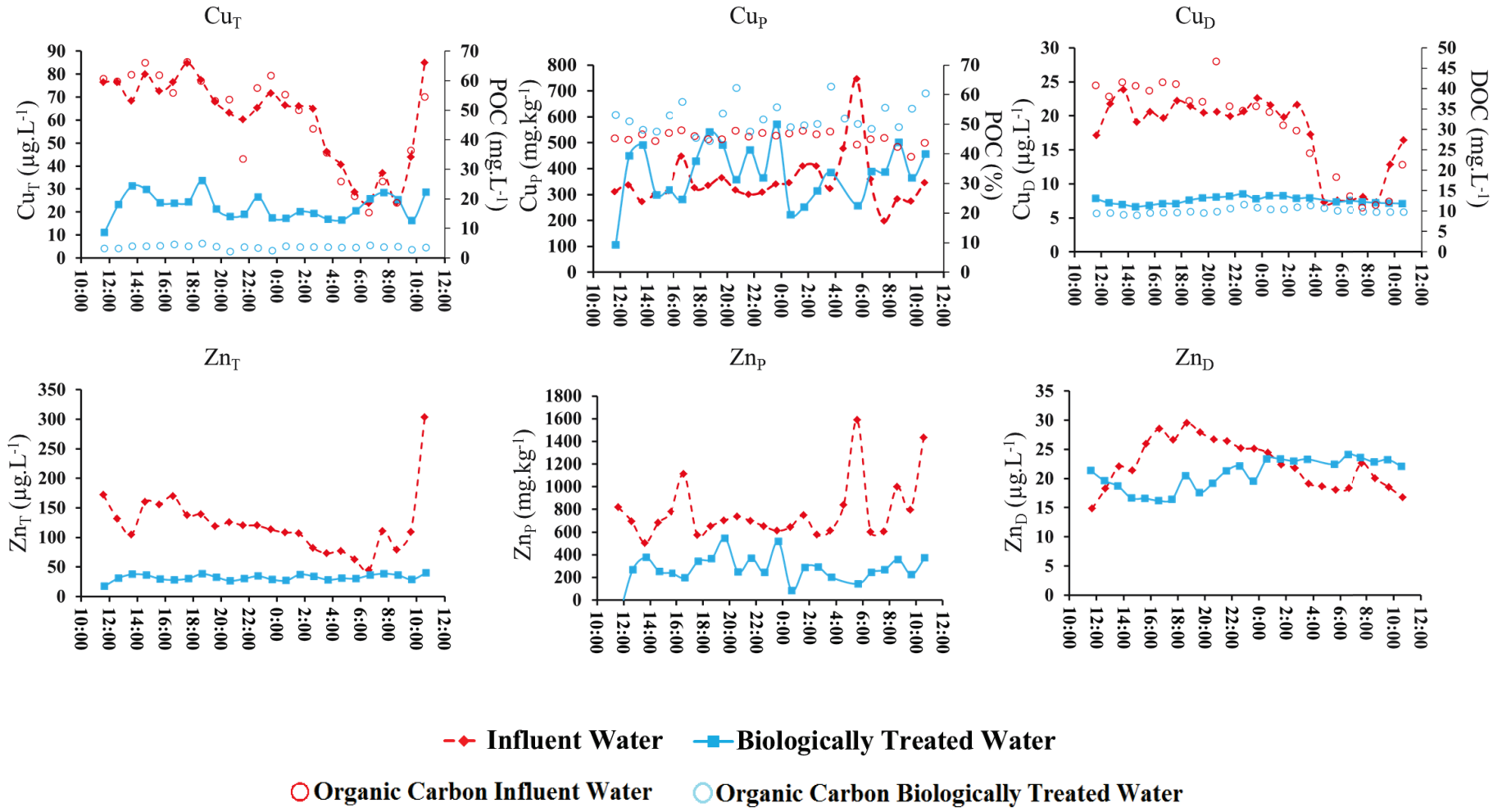


Figure 4-3: *Total (X_T, µg.L^{-1}), particulate (X_P, mg.kg^{-1}), and dissolved (X_D, µg.L^{-1}) concentrations of Cu and Zn, Particulate Organic Carbon (POC, mg.L^{-1}* et *%, Lanoux, 2013) and Dissolved Organic Carbon (DOC, mg.L^{-1}, Lanoux, 2013) during the 24 hour sampling period at WWTP Louis Fargue, where IW is denoted by red and BTW is denoted by blue symbols.*

Total hourly trace elements (Cd, Pb, Cu and Zn) concentrations of IW showed a clear relationship between discharge and SPM concentrations (Figure 4-1, Figure 4-2 and Figure 4-3). Exact times regarding trace element concentration increases and decreases vary slightly from one element to another and are not always within the same order of magnitude as increases and decreases of SPM or discharge. However, SPM, total, and dissolved trace element concentrations in IW showed direct correlations with POC and DOC (Figure 4-4).

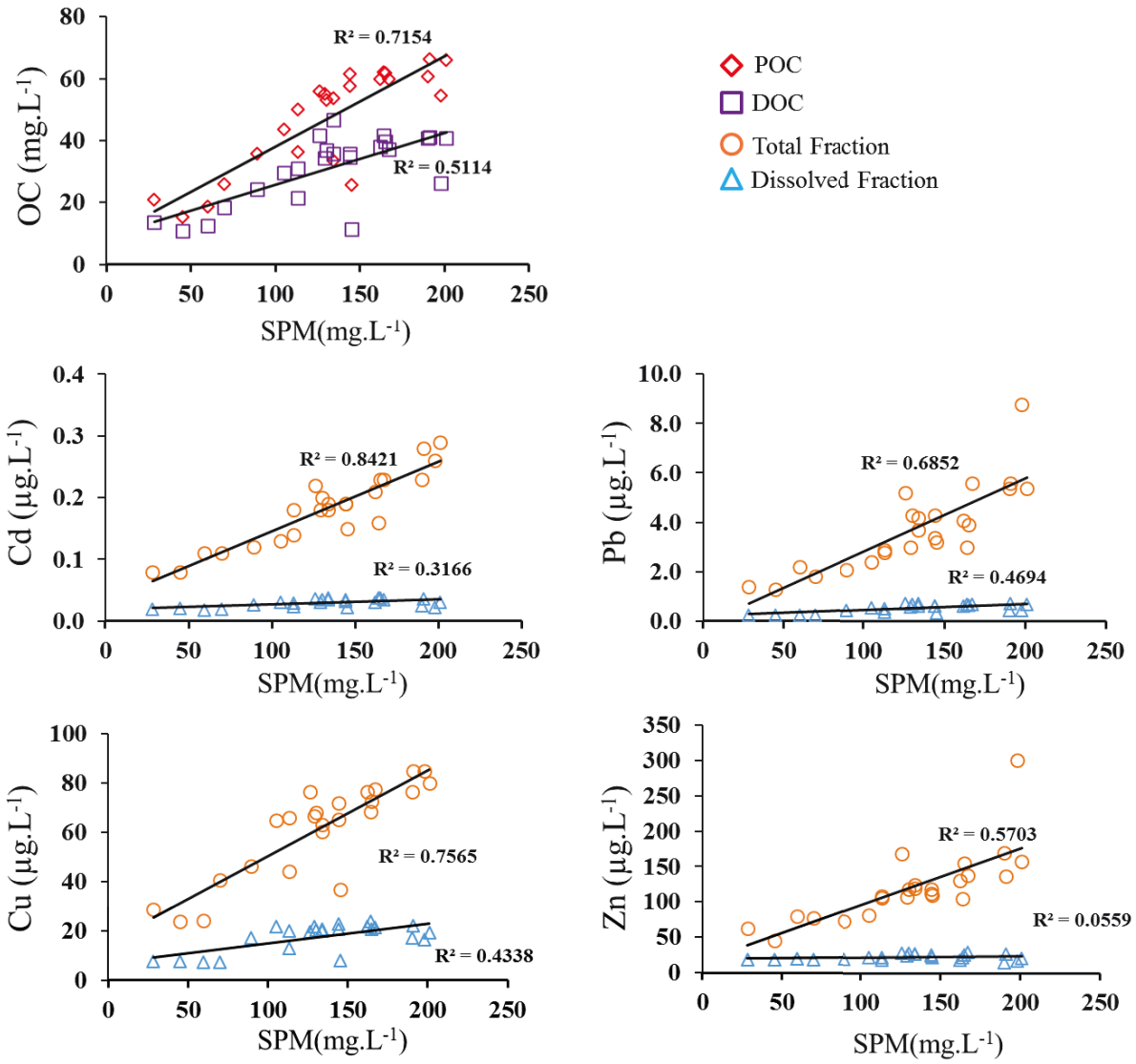


Figure 4-4: *Relation between POC (mg.L^{-1}, Lanoux, 2013), DOC (mg.L^{-1}, Lanoux, 2013), total and dissolved concentrations of Cd, Pb, Cu and Zn (µg.L^{-1}) with SPM during the 24 hour sampling period at WWTP Louis Fargue.*

Therefore, this suggests that variations in trace element concentrations are highly attributed to the SPM, discharge, and organic carbon implying possible differences in trace element sources that result in different hourly concentrations entering the treatment facility. A change in source of organic carbon is evident in Figure 4-4 where increases of OC occur with SPM at the range of 0 to 150 $mg.L^{-1}$.However as SPM increases above 150 $mg.L^{-1,}$ the OC no longer increases suggesting a change in source. All particulate trace element concentrations ($mg.kg^{-1}$) did not show a large variation from IW to BTW. It is clear that total trace element concentrations ($\mu g.L^{-1}$) and SPM ($mg.L^{-1}$) concentrations decreased during the treatment process that suggests the particles in the BTW, although less in quantity, are reduced in size, thus possibly increasing surface area creating particles that are highly charged with trace elements. Similar patterns of dissolved wastewater concentrations and SPM (Figure 4-1, 4-2, and 4-3) emphasis that the colloidal fraction is an important carrier phase in wastewater (Karvelas et al., 2003). During the study treatment, it was observed that the colloidal fraction accounted for ~74 ±15 %, 65 ±9 %, 85 ±2 %, and 41 ±13 % of Cd, Pb, Cu, and Zn in IW (n=5) and ~47 ±25 %, 45 ±25 %, 75 ±12 %, and 37 ±33 % of Cd, Pb, Cu, and Zn in EW (n=15; see Chapter 5-VI.2).

The relationship between trace elements is verified as element–element correlation by using the inter-element Spearman Nonparametric Correlation. The correlations for all observed trace element concentrations in hourly samples (winter, 2011) from IW and BTW are shown below in Table 4-1. Very high positive correlations >0.9 at $P < 0.05$ observed between parameters are labeled in red color, the high correlations >0.70 are labeled in blue, moderate correlations >0.5 are labeled in yellow color and the correlation < 0.5 are labeled in green color.

Table 4-1: *Spearman nonparametric correlation variance matrix for total and dissolved element concentrations in hourly samples IW and BTW from Louis Fargue treatment plant in winter 2011 (dry conditions).*

Very High Correlation | High Correlation | Moderate Correlation | Low Correlation

Louis Fargue Total IW	Cd	Pb	Cu	Zn
Cd	1.00			
Pb	0.83	1.00		
Cu	0.85	0.79	1.00	
Zn	0.70	0.94	0.71	1.00

Louis Fargue Total BTW	Cd	Pb	Cu	Zn
Cd	1.00			
Pb	0.87	1.00		
Cu	0.97	0.90	1.00	
Zn	0.89	0.76	0.82	1.00

Louis Fargue Dissolved IW	Cd	Pb	Cu	Zn
Cd	1.00			
Pb	0.58	1.00		
Cu	0.41	0.73	1.00	
Zn	0.63	0.82	0.46	1.00

Louis Fargue Dissolved BTW	Cd	Pb	Cu	Zn
Cd	1.00			
Pb	0.91	1.00		
Cu	0.81	0.92	1.00	
Zn	0.81	0.73	0.54	1.00

In the total IW, there was a moderate (Zn:Cd and Cu, Pb:Cu) to highly (Cd:Pb and Cu: Pb and Zn) positive correlation between trace elements measured. It has been hypothesized that elements with high positive correlations possibly come from the same pollution source (Üstün, 2009). Once trace elements passed through the treatment process, correlations between most trace elements increased by up to 21 % (Zn vs. Cd) in total fraction; up to 49 % (Zn vs. Cd) in dissolved fraction, except for a reduced correlation between Zn and Pb (total IW: ~19 %; dissolved IW: ~10 %, Table 4-1). This reduction could be the result of the addition of Zn in the dissolved fraction after decantation, which is discussed further when looking at the purification performances in section 2 of this chapter.

2. *Understanding treatment process lag times effect on trace element concentrations: an argument for system specific sampling strategies*

As previously mentioned, the time it takes for the IW to continue through the entire BTW treatment is between six to ten hours. The treatment time variation is dependent on the quantity (volume) and quality (SPM concentration) of discharge entering most importantly the biological treatment step/process which can take up to 8 times longer than the pretreatment and decantation processes. Using Zn as an example, we can see when moving the actual dissolved concentrations measured in the BTW ahead by ~8 hours, the IW and BTW roughly follow the same trends during high peak and night time hours from 12 am up to 12 pm (Figure 4-5).

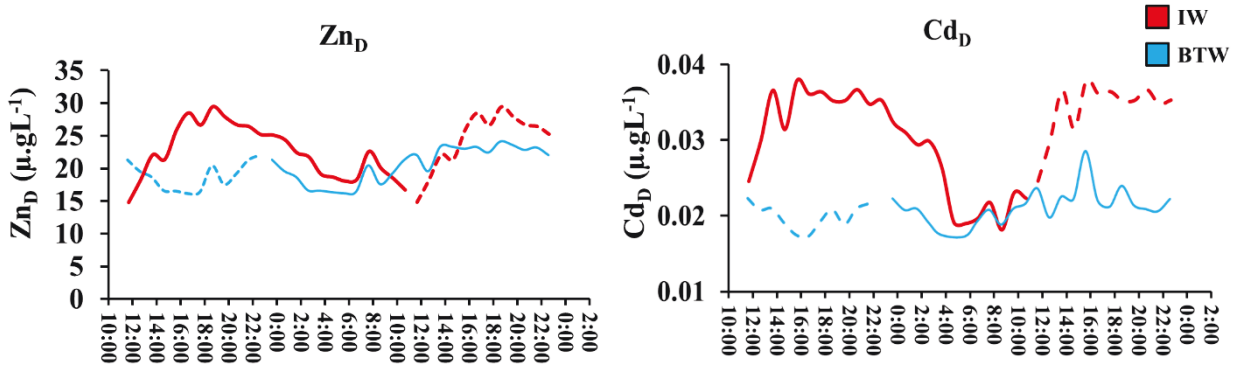


Figure 4-5: *Demonstration of treatment time lag between IW (denoted by red color) and BTW (denoted by blue color) shown through hourly variations of dissolved Zn and Cd concentrations (µg.L^{-1}), where estimated/extrapolated values are denoted by dashed lines and actually measured values denoted by solid lines.*

This observation is consistent with co-variance between wastewater discharges and dissolved effluent Pb concentrations as observed in a Marseille WWTP, where influent and effluent treatment is rapid (Oursel et al., 2013, Figure 4-6). The increase and decrease in dissolved Pb concentrations were clearly attributed to the increasing and decreasing discharge (minima 4.9 m^3.s^{-1} at 6:30 am and 5.4 m^3.s^{-1} at 5:30 pm; maxima 9 m^3.s^{-1} at 10:00 pm and 9.5 m^3.s^{-1} at 11:15 am), with the highest Pb concentration (~0.28 µg.L^{-1}) being similar to the range of dissolved Pb measured at Louis Fargue (~0.22 to 0.36 µg.L^{-1}) and the lowest Pb concentration (~0.13 µg.L^{-1}) almost 2-fold less than at Louis Fargue. Oursel et al. (2013) also

reported a direct relation between dissolved Pb concentrations and DOC in treated wastewater. Only in a system where treatment times are rapid, can influent and effluent water samples possibly be compared directly as a function of time. However this co-variance between wastewater IW discharges and BTW concentrations is not observed at Louis Fargue for Cd (Figure 4-5) as with the other trace elements observed (Pb and Cu, not shown above).

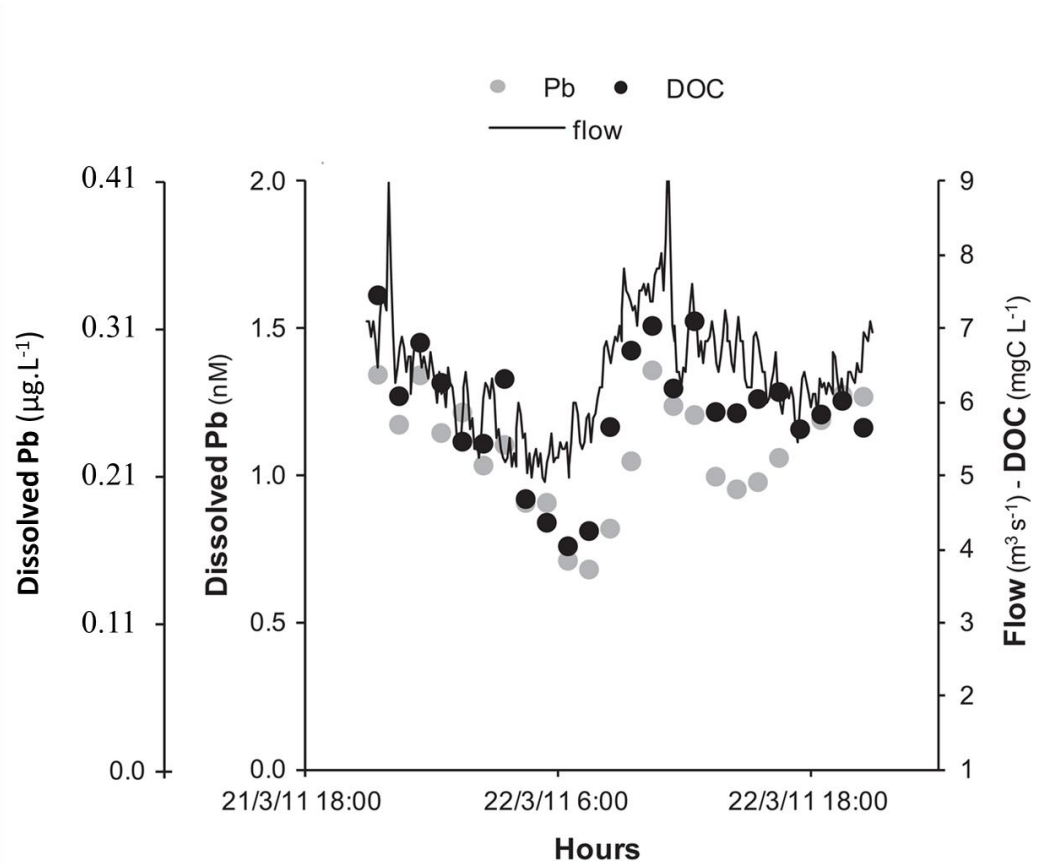


Figure 4-6: *Variations in dissolved Pb in effluent from a wastewater treatment (Marseille, France) with wastewater residence times of approximately 1h (modified from Oursel et al., 2013).*

These results support the idea that a 24-hour discharge weighted sample is better to use when making cross sample comparisons for this study in both treatment plants Louis Fargue and Clos de Hilde, where the overall treatment process time is approximately the same for both facilities. It is important to account for the possible increase of trace element concentrations in BTW samples as a result of long residence times due to the mixing between discharges of periods with high and low trace element concentrations in the biological treatment basins.

II. Three-week dry period monitoring of trace elements and water quality at the wastewater treatment plant Louis Fargue

1. *Dry period discharge and SPM*

During the 2011 three-week dry period sampling period, there was not a large difference in discharge entering and exiting the treatment from one day to the next (IW min: ~85,000 $m^3.d^{-1}$, max: ~108,000 $m^3.d^{-1}$; Effluent Water (EW) min: ~80,600 $m^3.d^{-1}$, max: ~100,800 $m^3.d^{-1}$; Figure 4-7A). During this dry period, where water entering the treatment plant did not exceed the volume of the decantation basins, the discharge for IW and Decanted Water (DW) were the same. Therefore DW is not depicted in Figure 4-7A.

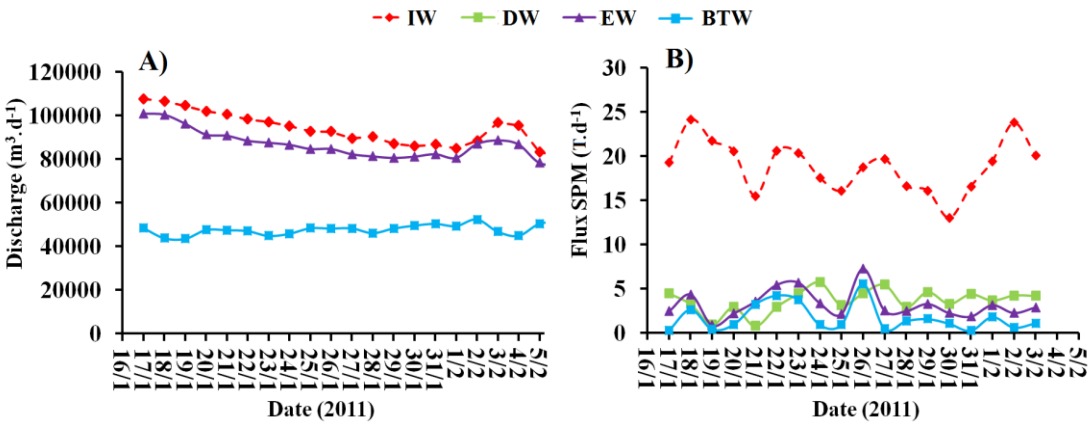


Figure 4-7: *(A) Discharge (IW, DW, EW, and BTW) and (B) SPM flux (influent, decanted, and biologically treated water) for the three-week winter dry period sampling.*

The volume of discharged BTW (~65,000 $m^3.d^{-1}$) is ~50 % less than the DW discharge, whereas (during dry periods) the other 50 %, that is without biological treatment, is by-passed directly into the Garonne after decantation (see Chapter 2-I.5). A noticeable difference did not occur in discharge between the mid-week samples versus the weekend samples which took place on the 22nd, 23rd, 29th and 30th of January. The difference in discharge between the IW and EW is discharge removed from the treatment plant in the form of sludge and is ~5 to 8 %.

The daily SPM fluxes were between ~15 and 25 $T.d^{-1}$ for IW and ~0.2 and 6 $T.d^{-1}$ for DW, BTW, and EW (Figure 4-7B) with a loss of SPM after the decantation treatment process. The average removal of SPM in the form of sludge is also reflected by the difference of SPM fluxes from IW to EW of ~61 to 96 %, respectively (Figure 4-7B). The slight difference

between the flux SPM in DW compared to BTW and EW shows that the removal of SPM occurs primarily due to the decantation process (see section II.4). An increase occurred in IW SPM fluxes between the weekend samples on the 22nd and 23rd of January and midweek samples (Figure 4-7B). In contrast, a noticeable decrease in IW SPM fluxes occurred during the weekend on the 29th and 30th of January (Figure 4-7B).

2. *Dry period trace element concentrations*

The Table 4-2 displays total, dissolved and particulate trace element concentrations measured in IW, DW, and calculated in EW during the dry period at Louis Fargue.

Table 4-2: *Dry period Cd, Pb, Cu and Zn total (µg.L^{-1}), dissolved (µg.L^{-1}) and particulate (mg.kg^{-1}) concentrations in IW, DW, and EW from the wastewater treatment plant Louis Fargue.*

Water Type	ETM Phase		Cd	Pb	Cu	Zn
IW	Total (µg.L^{-1})	Range	0.14-0.55	3.9-7.5	67-92	130-210
		Mean ±SD	0.22±0.09	5.9±1.1	74±6	156±22
	Dissolved (µg.L^{-1})	Range	0.02-0.17	0.50-1.3	10-19	19-41
		Mean ±SD	0.04±0.04	0.80±0.27	17±2	25±5
	Particulate (mg.kg^{-1})	Range	0.62-2.1	18-35	210-340	480-810
		Mean ±SD	0.96±0.36	26±5	290±31	670±85
DW	Total (µg.L^{-1})	Range	0.03-0.19	0.65-2.4	18-33	35-100
		Mean ±SD	0.05±0.04	1.3±0.5	25±4	54±17
	Dissolved (µg.L^{-1})	Range	0.01-0.07	0.26-1.34	7.7-13	19-54
		Mean ±SD	0.02±0.01	0.53±0.32	10±1.2	34±9
	Particulate (mg.kg^{-1})	Range	0.43-3.2	9.4-95	250-2000	370-2300
		Mean ±SD	0.96±0.81	24±20	490±430	690±450
EW	Total (µg.L^{-1})	Range	0.02-0.09	0.46-3.8	8.0-37	27-110
		Mean ±SD	0.04±0.02	1.1±0.84	20±9.1	51±19
	Dissolved (µg.L^{-1})	Range	0.01-0.04	0.20-0.68	6.9-10	32-58
		Mean ±SD	0.02±0.01	0.36±0.13	7.8±1.0	41±8
	Particulate (mg.kg^{-1})	Range	0.0-3.1	0.0-67	22-1800	225-4900
		Mean ±SD	1.1±0.9	25±16	520±420	1100±1200

The concentrations of total, dissolved and particulate trace elements in the IW show that Cu and Zn have the highest concentrations followed by Pb, then Cd having the lowest concentrations. Copper and Zn are commonly associated to the domestic discharges from canalizations, pipes, rooftop runoff, and gutters, as well as, being commonly found in alimentation (Sörme and Lagerkvist, 2002). Cadmium and Pb in IW, although much lower in concentrations, are more commonly found in industrial discharges (see Chapter 1-III.3; INERIS, 2008). However, Pb has been equally associated to canalizations and road runoff

(Lee and Jones-Lee, 1997). During dry periods, the percentage of trace elements in IW from road and gutter runoff may be much less than during rain events, but is not eliminated due to domestic activities such as car washing and/or outdoor gardening. The total and dissolved (with the exception of Zn_D) trace element concentrations in IW were reduced after treatment (average ~50 to 80 %, see section 4). However, particulate concentrations ($mg.kg^{-1}$) were not always reduced after treatment, as seen above in the 24-hour sampling campaign (Chapter 4-I). This suggests that after the treatment process, although the SPM is lower and a large percentage of trace elements are removed, the surface charge of the remaining SPM has a higher ion exchange capacity than influent SPM either due to quality of the surface (e.g. site numbers, charges) or smaller grain-size allowing more surface area of SPM (per kg) to be charged in trace elements.

3. The use of metal ratios to characterize urban contamination

Trace metal concentrations in common soils, natural or contaminated sedimentary materials are primarily dependent on grain size variation. Coarse materials are rich in quartz (mineralogical form of SiO_2), a mineral void of trace metals. In contrast, clays, sulfides, oxy-hydroxides and organic matter are probably present in the finest grain size fractions. They are more chemically complex and are, or can be, trace metal rich particles (of natural and anthropogenic origin) into or onto which they are ad(b)sored or co-precipitated with Silica (SiO_2) is the most abundant and the most strongly variable major chemical species in soil and sedimentary samples, varying between 100 % for pure quartz phase to 30-45 % for pure clay minerals (depending on clay mineralogy). Therefore, due to the closure effect of chemical analyses (all chemical elements sum up to 100 % in mass for a sample), the concentration of other major, minor and metallic trace elements are typically negatively correlated to SiO_2.

One way to correct for this grain size effect and truly evidence a contamination caused by excess amounts of metallic trace elements is to normalize trace metal concentrations by a chemical element that is (1) immobile (i.e. very low solubility), (2) only naturally present and thus (3) not involved into a technological use that could lead to a potential anthropogenic contamination. Aluminum is often used in that matter. For the Gironde system, Thorium (Th) is useful since its concentration is negatively correlated with grain size (Coynel et al., 2007) and is technically sound since it is measured simultaneously with other metallic trace elements by the ICP-MS routine from the same sample solution.

When it comes to quantify trace metal contamination in wastewater influents and effluents, the major chemical element is not silica anymore, but carbon. As a consequence, the grain size/closure effects do not apply the same way and Th normalization does not work properly to express how much a sample is contaminated in trace metals. These contrasted types of matrices do not only require the revision of analytical protocols commonly used in the lab, but also pose difficulties when comparing environmental samples from the river system with those related to wastewater effluent. As a consequence, evaluating the impact of WWTP effluents onto the river/estuary, as well as, trace metal dynamics in the WWTP strongly relies on the quantification of influent and effluent fluxes, therefore providing a mean of addressing quantitatively the contribution of the urban source into the river (see Chapter 5).

Another way to evaluate the impact of WWTP effluents is by quantifying source contribution with elemental ratios, thereby canceling the above drawbacks related to grain size and closure effect, as well as, contrasting matrix types (because elemental ratios apply in a similar way for different elements). In the case of urban systems, this approach assumes that metal lost from their technological cycle, related to the use/wearing off from metal based manufactured products (i.e. released into the environment from e.g. roof and paint runoff, tubing, breaks and tires wear…) are responsible for a metal contamination baseline with elemental ratios that differ from those of particles in the receiving natural waters. In addition, due to the multiplicity of internal (within the urban watershed) anthropogenic sources, differential mobilization of trace elements of such sources (e.g. depending on rain intensity or location in the urban watershed) may lead to transient chemical signals evidenced by changing elemental ratios in influent wastewater. The principle of using elemental ratios to characterize environmental sources and quantifying mixing proportions must also verify the following three conditions: (1) A given source must have a constant elemental ratio or its variability must be known, (2) elements in the ratio have to behave conservatively where there is no elemental fractionation related to the contrasted specific reactivity of the elements (i.e. the physical mixing dominates the reactive mixing), and (3) elemental ratios differ enough to resolve precisely the source contribution in the mix.

As an example, and in an attempt to build a theoretical model signature for a baseline urban contamination, a big picture can be drawn by comparing geochemical data on the elemental composition of the upper continental crust (Rudnick and Gao, 2004) with the annual production of commercial Cd, Zn, Pb and Cu (data from The London metal exchange

website for Pb, Cu and Zn and from http://www.fastmarkets.com/minor_metals/cad112 for Cd).

These data are not readily comparable, but become comparable when expressed by elemental ratios. Assuming that the relative production rates of these metals are roughly similar to the relative stock of metal in use at a given time (i.e. the amount of metal produced each year is manufactured and contributes to increase the stock in use in similar proportions for the different metals), then the relative proportion of metal used for technological applications may be calculated. Metals enter diverse commercial manufactured goods in which they may (or may not) be combined in varying proportions. Nevertheless, at the scale of an urban watershed integrating anthropogenic activities relying on various kinds of metal applications, metals lost from these applications may give rise to an urban contamination having similar proportions of metals compared to their relative annual production (i.e. the release of metals in urban wastewater is congruent with their stock in use). Of course this model relies on many assumptions and could be refined in several ways, yet it provides a simple means of predicting what could be a baseline signature of urban contamination for metals. Figure 4-8 shows the dissimilarity of natural metal ratios (UCC) compared to the relative annual production of metal entering the global economy, assumed to represent urban signatures as described above.

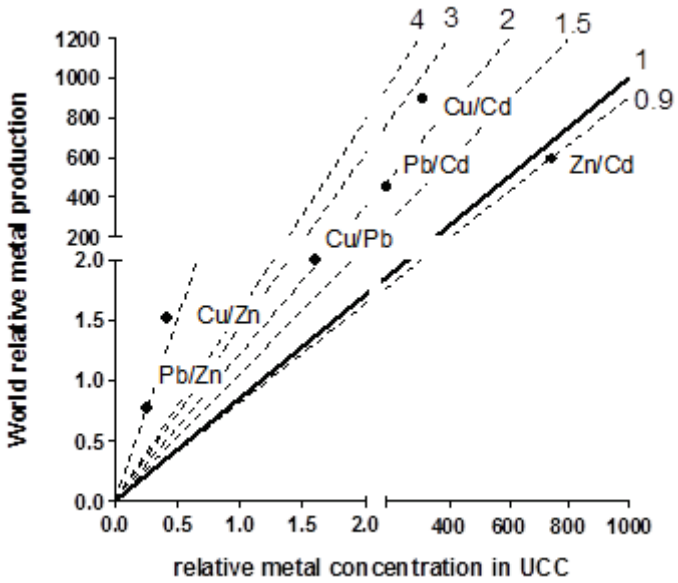


Figure 4-8: *Theoretical model signature for urban contamination. Ratios plotting close to the 1:1 line have limited potential to trace urban contamination in environmental samples.*

The model shows that the two potentially least interesting ratios to trace urban contamination (i.e. the ones being the most similar to UCC) would be the Zn/Cd and the Cu/Pb ratios. This could mean that the relative technological uses of Zn and Cd on one hand and Cu and Pb on the other do not strongly modify elemental ratios once released into a river system impacted by urban activities, because they are produced, used and lost in similar relative proportions as their relative concentration in the UCC. In contrast, urban contamination would be best characterized by an excess of Cu and Pb compared to Zn and Cd (Figure 4-8).

During the three-week dry period sampling campaign, the correlations between IW Cd, whose concentrations are negligible, and the other three trace elements were very low (Figure 4-9). This could suggest that the source of Cd is generally not the same. However, the hourly sampling campaign showed a moderate to high correlation with IW Cd and the other three trace elements. It is possible that, during a one day period, all four trace elements could be coming from common sources. However, when comparing a longer period of time, the inter-daily variability of the sources that contribute the highest to trace element concentrations and inputs becomes evident. Once wastewater has undergone the treatment process, the relation between all elements strengthens with the exception of Zn/Pb due to a one time sampling outlier.

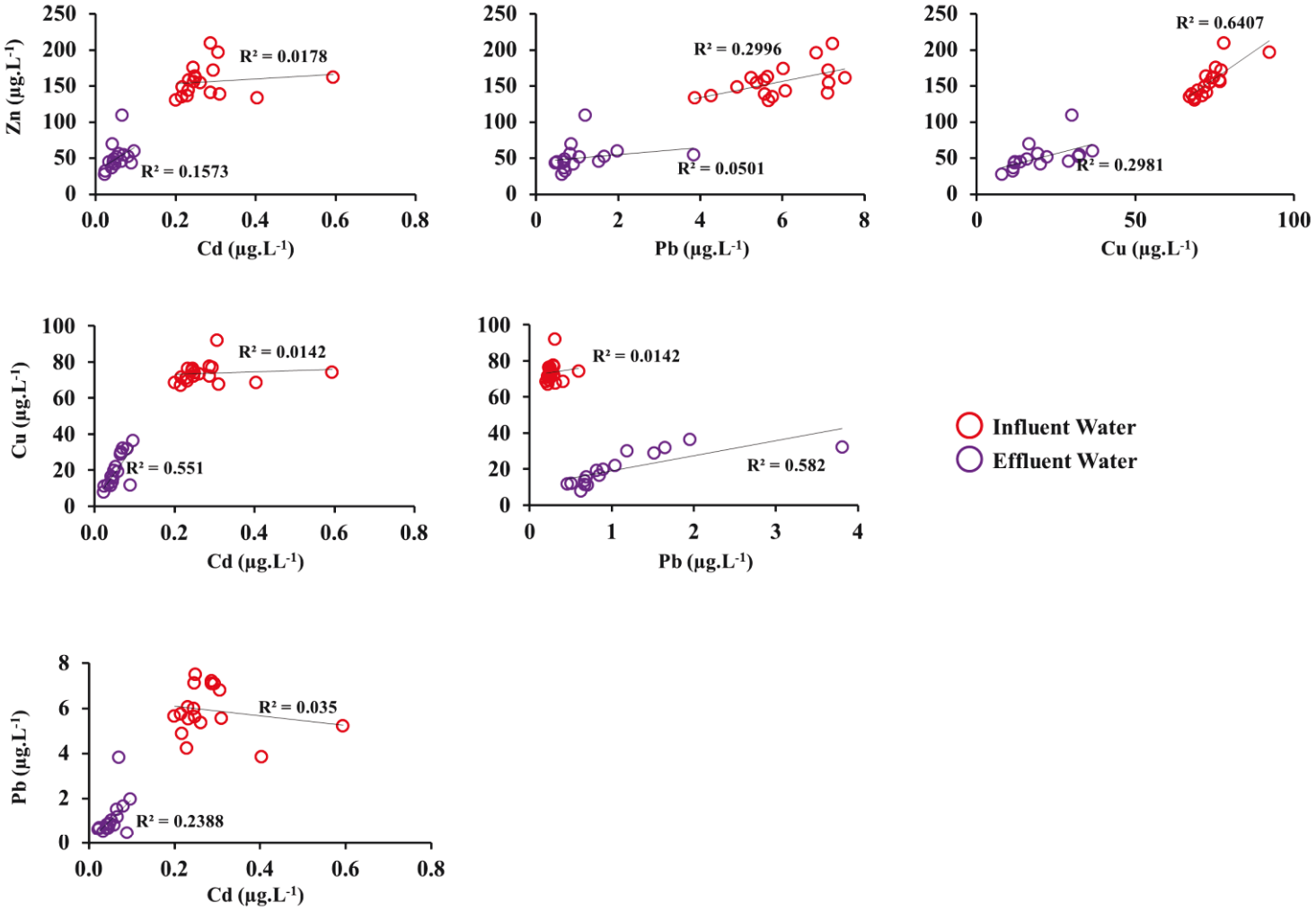


Figure 4-9: *Relation between total Cd, Pb, Cu and Zn concentrations (µg.L^{-1}) in influent and effluent wastewater from the treatment plant Louis Fargue (Winter 2011, dry weather conditions).*

The average WWTP effluent and influent metal signatures are very similar for all metal ratios suggesting that processes occurring in the plant do not change relative metal concentrations of particles, even though Cd enrichment may have been observed. Metal ratios may be more easily compared by their patterns shown on Figure 4-10.

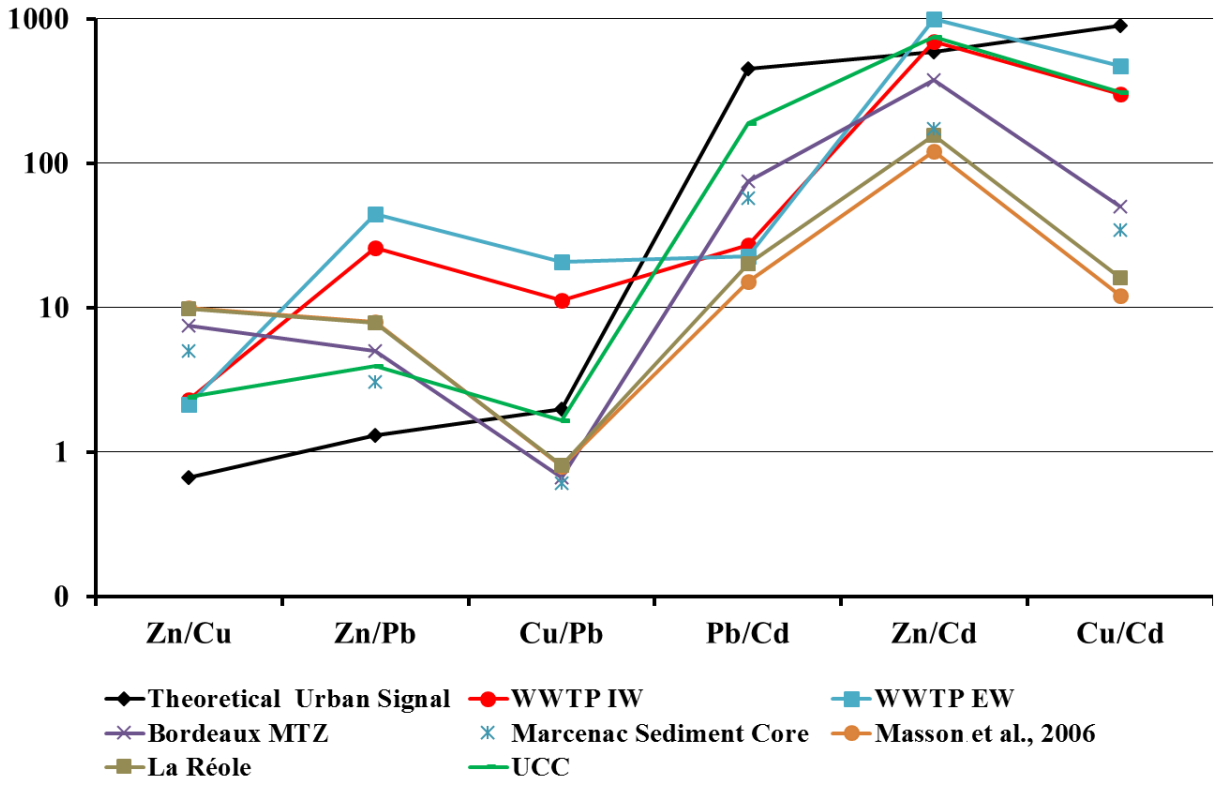


Figure 4-10: *Patterns for selected metal ratios of environmental samples, WWTP samples, Upper Continental Crust composition (UCC, Rudnick and Gao, 2004), and theoretical urban signature. Metal ratios are sorted arbitraily to obtain an increasing trend for the theoritical urban signature from left to right.*

Metal ratios in wastewater samples from the CUB are not fully in agreement with the simple theoretical model described above (i.e. they are not consistent with a congruent release from combined technological applications), with the exception of very similar Zn/Cd ratios and Cu/Cd ratios to the theoretical urban signal. Discrepancies and deviations from the model consist mostly in enrichments in Zn and Cu compared to Pb. The globally lower Pb concentrations in WWTP samples are also evident in lower Pb/Cd ratios compared to WWTP Zn/Cd and Cu/Cd ratios. Environmental samples that are, or can be, representative of a natural background reference and/or that are presumably less affected by anthropogenic activities in the Gironde Estuary and Watershed can be compared with the WWTP samples to determine the most discriminant metal ratios for urban signature. Selected data (presented as average

metal concentrations) from (1) the Marcenac core (Audry, 2004), (2) the La Réole monitoring station (year 2011, Deycard et al. 2014), (3) the Maximum Turbidity Zone near Bordeaux (Deycard et al. 2014), and (4) threshold metal ratios related to contamination from wine industry (Masson et al., 2006) are compared to WWTP influents and effluents in Figure 4-10. These samples have very similar patterns in metal ratios which are also expected to be equal (or fit very closely to the UCC pattern. This would be true if trace metal concentrations were only influenced by grain size variations, which is not the case. Compared to UCC, environmental samples from the Gironde system have systematically lower X/Cd ratios (where X is Cu, Zn and Pb), as well as, systematically lower Zn/Cu and Cu/Pb ratios. These results implie that environmental samples from the Gironde system are more Cd-rich and relatively richer in Pb and Zn compared to Cu than what can be predicted from the UCC.

In essence, WWTP samples are characterized by enrichment in Cu and impoverishment in Pb relative to Zn and Cd compared to environmental samples from the Gironde system. The Cu/Pb ratio of 10 could seem to be particularly powerful at discriminating urban signatures because environmental samples do not reach values above 1 for this ratio.

4. *Dry period trace element fluxes*

Resulting fluxes for the four trace elements Cd, Pb, Cu and Zn during the three-week dry period winter sampling campaign are shown in Figure 4-11 through 4-14 and presented below.

Cd

The Cd_T IW fluxes were estimated at ~14 to 48 $g.d^{-1}$. The DW and EW Cd_T fluxes were very similar and ranged from ~3 to 16 $g.d^{-1}$ (i.e. there was a 3 to 5-fold reduction of total Cd fluxes after the decantation process, Figure 4-11). The Cd_P fluxes in IW (~12 to 33 $g.d^{-1}$) decreased also by 3 to 5-fold after decantation with fluxes that ranged from ~0.6 to 10 $g.d^{-1}$ for DW and EW which showed minimal differences and overlapping values (Figure 4-11). The Cd_D fluxes from IW were ~2 to 15 $kg.d^{-1}$, while DW and EW Cd_D fluxes were from ~1 to 6 $kg.d^{-1}$(Figure 4-11).

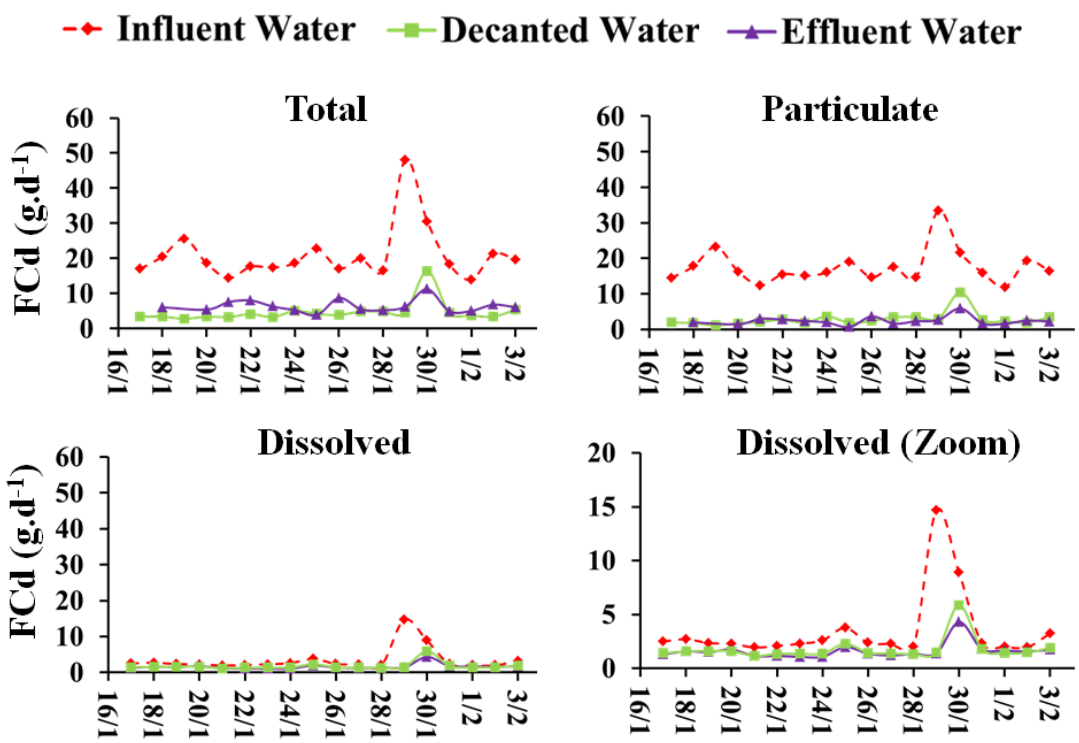


Figure 4-11: *Total, particulate, and dissolved fluxes for Cd from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011.*

Pb

The IW Pb_T fluxes ranged from ~0.3 to 0.7 kg.d-1. Furthermore, IW Pb_T fluxes showed similar trends as the SPM fluxes that increased on the 19th and decreased on the 25th of January, however the peak daily Pb_T flux on the 24th was not consistent with the corresponding flux SPM which decreased (Figure 4-7A and Figure 4-12). The Pb_T fluxes in DW and EW were in the same range from ~0.09 to 0.13 kg.d^{-1} with up to a 10-fold reduction of Pb_T fluxes after the decantation process. The IW Pb_P were ~0.3 to 0.7 kg.d^{-1} and ~0.008 to 0.2 kg.d^{-1} for DW and EW, respectively. The IW Pb_D fluxes were from ~0.048 to 0.12 kg.d^{-1} and ~0.020 to 0.12 kg.d^{-1} for both DW and EW with a reduction of less than a factor of 2 (Figure 4-12).

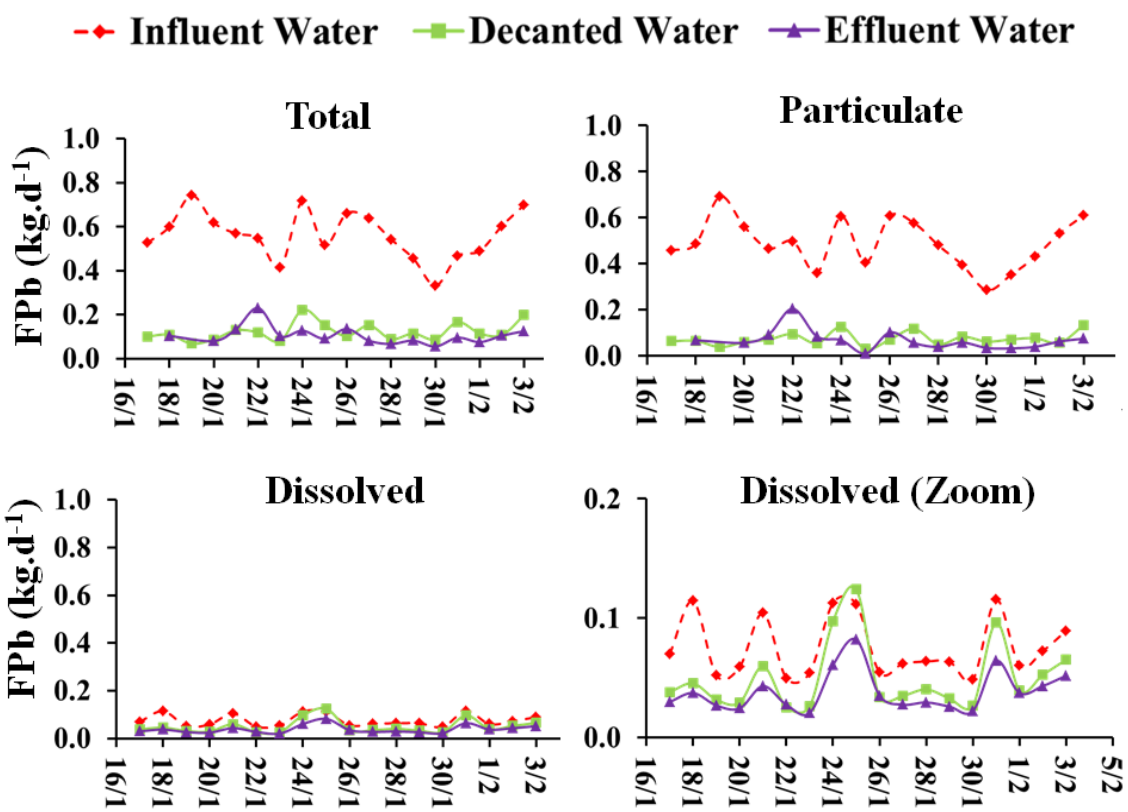


Figure 4-12: *Total, particulate, and dissolved fluxes for Pb from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011.*

Cu

The Cu_T fluxes from IW were ~5.7 to 8.1 kg.d^{-1}, while DW and EW Cu_T fluxes were from ~1.2 to 2.9 kg.d^{-1} with up to a 80 % reduction after the decantation process. In addition, the IW Cu_T fluxes during the winter dry period showed the same trends as SPM with high peaks on the 23rd, 27th of January, and 3rd of February and low values on the 22nd, 24th, 26th, and 30th of January and the 2nd of Feburary (Figure 4-13), however not with the same magnitude. The IW Cu_P fluxes (~4.2 to 6.9 kg.d^{-1}) also decreased by 5-fold after decantation with fluxes from ~0.4 to 1.9 kg.d^{-1} for DW and EW with over-lapping values that showed minimal differences in fluxes before and after the biological treatment. The Cu_D fluxes in IW were ~1.0 to 1.9 kg.d^{-1}, while DW and EW Cu fluxes were ~0.65 to 1.2 kg.d^{-1} (Figure 4-13) suggesting an addition of dissolved phase Cu during the biological treatment process.

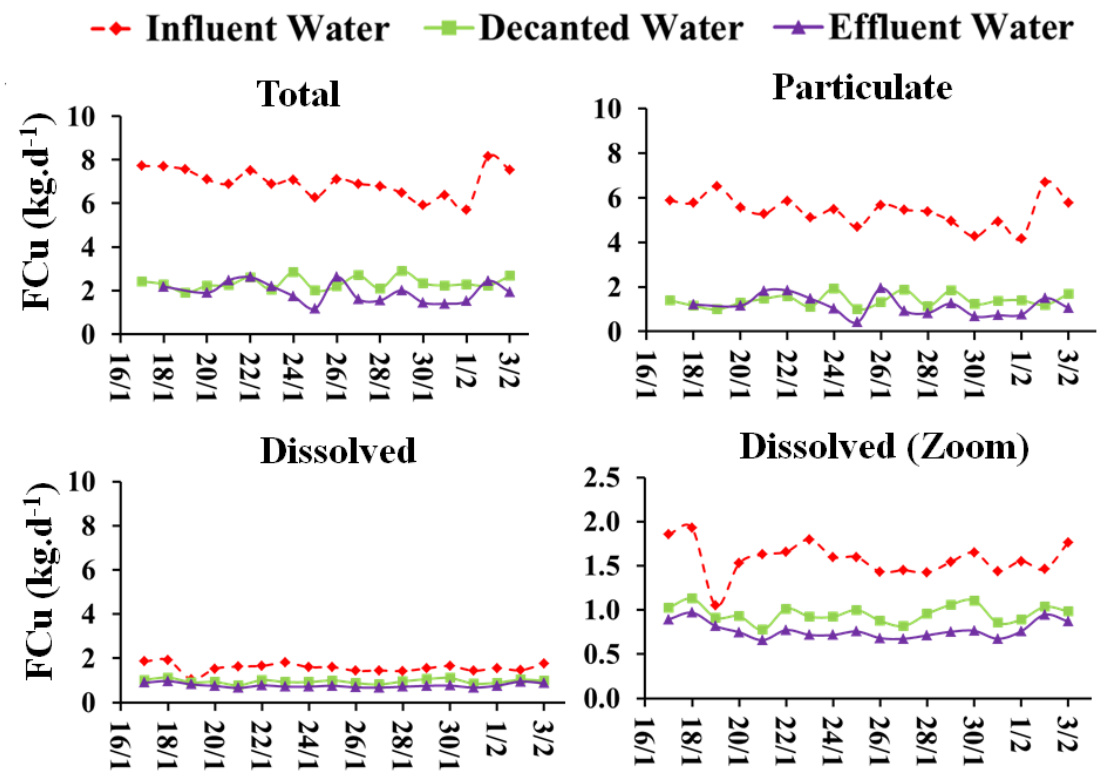


Figure 4-13: *Total, particulate, and dissolved fluxes for Cu from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011.*

Zn

Dry period IW Zn_T fluxes from wastewater treatment plant Louis Fargue were from ~11 to 20 kg.d^{-1}. The Zn_T fluxes in DW and EW were similar in magnitude (~2.7 to 9.6 kg.d^{-1}; Figure 4-14). There was a reduction up to 4-fold of Zn_T fluxes after the decantation process. The IW Zn_P fluxes (~9.3 to 16 kg.d^{-1}; Figure 4-14) decreased up to 10-fold after the decantation process (~0 to 4.4 kg.d^{-1} for DW and EW; Figure 4-14). The IW Zn_D fluxes from ~1.9 to 5.2 kg.d^{-1} were less than that of DW from ~2.4 to 4.9 kg.d^{-1} and EW from ~2.4 to 4.9 kg.d^{-1}.

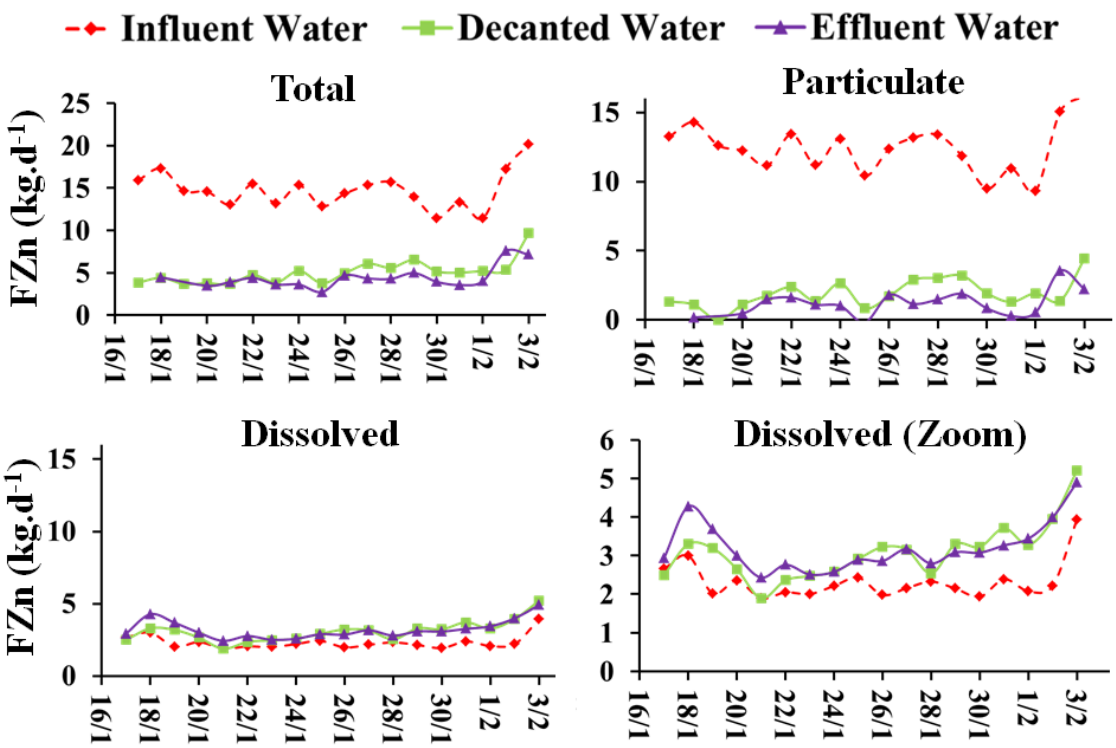


Figure 4-14: *Total, particulate, and dissolved fluxes for Zn from influent, decanted, and effluent water at the wastewater treatment plant Louis Fargue during dry weather conditions in 2011.*

5. *Dry period trace element removal*

The trace element removal expressed as percent removal is element specific. The overall trace element removal in the total and particulate fractions ranged from ~70 % (Zn) to 81 % (Pb) and 78 % (Cu) to 91 % (Zn), respectively (Table 4-3).

Table 4-3: *Purification performance of the Louis Fargue treatment plant during dry conditions (winter, 2011) for the overall, decantation and biological treatment on the total, particulate, and dissolved fraction of the trace elements Zn, Cu, Pb, and Cd.*

TME Phase	TME	Overall Removal	Decantation Removal	Biological Treatment Removal
Total	Zn	70% ±6	66% ±8	4% ±7
	Cu	72% ±5	66% ±5	6% ±9
	Pb	81% ±7	78% ±7	3% ±9
	Cd	80% ±7	77% ±9	2% ±14
Particulate	Zn	91% ±6	85% ±7	5% ±9
	Cu	78% ±7	74% ±6	4% ±12
	Pb	86% ±9	85% ±5	1% ±11
	Cd	85% ±6	82% ±8	3% ±12
Dissolved	Zn	-41% ±22	-37% ±28	-5% ±15
	Cu	50% ±8	38% ±9	12% ±5
	Pb	50% ±10	37% ±17	13% ±6
	Cd	48% ±13	42% ±13	6% ±6

The removal of SPM by the decantation process was responsible for the majority trace element removal (~83-97 % removed) which is consistent with previous studies (e.g. Buzier et al., 2006, Olivier and Cosgrove, 1974). There was not a large difference between the overall removal of trace elements (Zn, Cu, Pb, Cd) in the total and particulate fraction. Biological treatment for both total and particulate phases, respectively, removed a range of ~2 % (Cd) to 6 % (Cu) and 1 % (Pb) to 5 % (Zn; Table 4-3).

Trace elements removed from the dissolved fraction were less than the total and particulate fraction and ranged from ~-41 % (Zn) to ~50 % (Pb, Cu, and Cd). The negative values of percent removal correspond to element addition in the dissolved phase during the treatment process. Additions of dissolved Zn after treatment suggests two possibilities: (1) an

increase in Zn solubility or (2) a contamination of Zn from additional products ($FeCl_3$) during the treatment process with a 37 % addition of Zn after decantation compared to only a 5 % addition after biological treatment (Table 4-3). Approximately 1000 L of $FeCl_3$ is added to the system each day bringing with it additional dissolved form metals such as Zn. In addition, a change in speciation could arise during the biological process releasing dissolved Zn from particles during the biological breakdown (see Chapter 5-IV.4; Nielsen and Hrudley, 1983; Buzier et al., 2006, 2011).

The partitioning of average trace element concentrations in IW and EW is element specific. We see clearly the increase in Zn_D from ~21 to 41 µg.L^{-1} (Figure 4-15). Whereas Cu and Pb concentrations in the dissolved phase showed a 2-fold decrease from IW to EW (~0.8 to 0.38 µg.L^{-1} and ~7.8 to 17 µg.L^{-1}, respectively; Table 4-3, Figure 4-15).

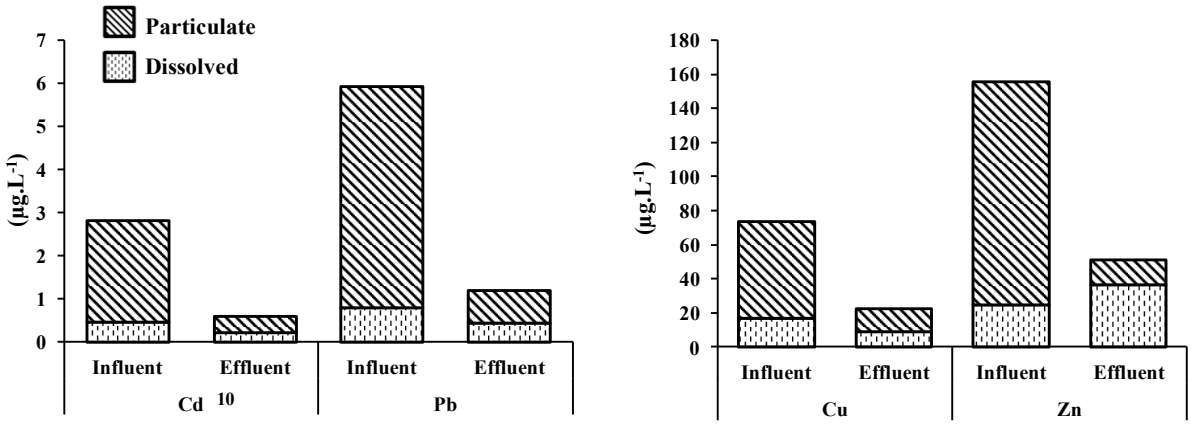


Figure 4-15: *Partitioning of average dissolved and particulate fractions of Cd, Pb, Cu and Zn in influent and effluent water total concentrations (µg.L^{-1}) from the Louis Fargue treatment plant.*

6. *Water quality assessment*

When compared to the SEQ (2003), IW Cd_T concentrations are classified from mediocre to bad quality, whereas EW Cd_T is classified as acceptable quality (Figure 4-16). The Cd_D is considered acceptable quality for both IW and EW, with a couple of days where IW Cd_T concentrations are mediocre in quality. The Cd_P concentrations in IW and EW are of good to acceptable quality. The Pb_T concentrations for IW are classified as acceptable quality, while EW Pb_T is classified as good to acceptable quality. The Pb_P concentrations are classified as good to acceptable quality for both IW and EW. The Pb_D in the IW is classified as good quality, whereas EW Pb_D is classified as acceptable quality to very good quality (Figure 4-16). Total, dissolved and particulate Cu concentrations for IW and EW are considered bad quality, while Cu_P concentrations in IW and EW are classified as good quality. The Zn_T concentrations for IW and EW were classified as mediocre to bad quality, respectively. The IW and EW Zn_D concentrations are of mediocre quality most of the time with few days of IW Zn_D of acceptable quality (Figure 4-16). The IW Zn_P is classified as acceptable to bad quality.

It is important to note the concern for IW concentrations of bad quality because during storm events this water and particles are by-passed directly to the Garonne Branch of the Gironde Estuary. This could potentially increase respective trace element concentrations in the immediate area around the wastewater outfalls in the fluvial estuary. One cannot exclude increased exposure of aquatic organisms present in these areas due to higher water temperatures and food/nutrient supply. In addition, reoccurring large summer rainstorm events typically coincide with minimum river discharge when the Maximum Turbidity Zone (MTZ) is present near the wastewater outfalls for long periods of time contributing to trace element accumulation and transfer via adsorption/transport/desorption in the salinity gradient and/or trace element transformation through organic matter degradation and redox gradients in the water column (see Chapter 5).

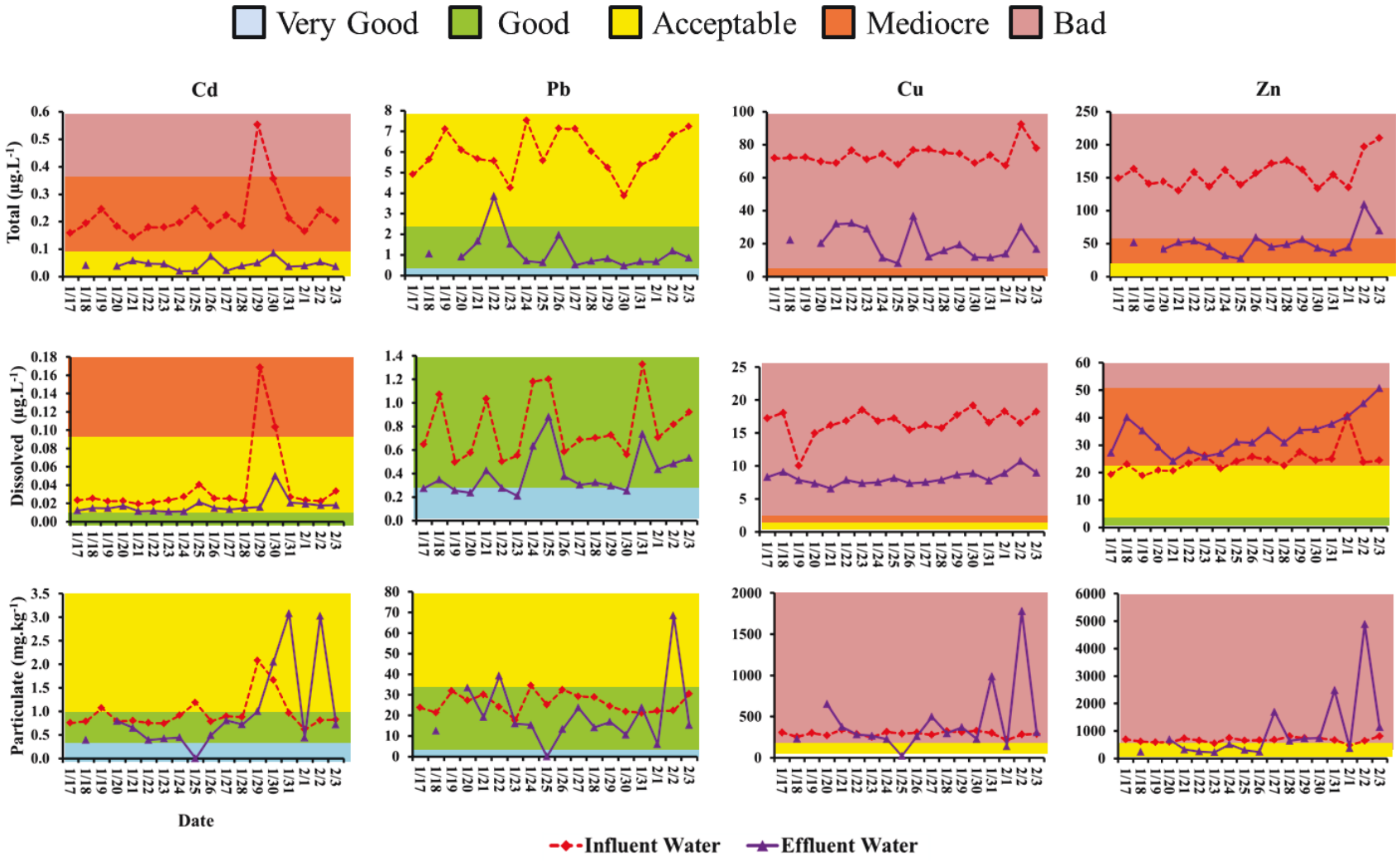


Figure 4-16: *Dry period water quality evaluation (SEQ, 2003) for Cd, Pb, Cu and Zn total (µg.L^{-1}), dissolved (µg.L^{-1}) and particulate (mg.kg^{-1}) concentrations in influent, decanted and effluent wastewater from the wastewater treatment plant Louis Fargue.*

Conclusion

Trace elements concentrations and fluxes entering a wastewater treatment plant system are highly variable. The sources of wastewater in the system can change rapidly within hours and days depending on a multitude of factors (e.g. hourly discharge changes, punctual industrial and/or domestic discharges). Taking temporal and source variations into consideration, this chapter refined sampling protocol and treatment analysis to eliminate analytical errors caused by variations in trace element concentrations and matrix interferences. Once trace elements enter the treatment plant, the majority settles out into the sludge through the decantation process leaving 30 % or less of influent trace elements in the effluent water released into the fluvial estuary. The phase distribution of trace elements in raw wastewater favored the particulate fraction, whereas trace elements in the effluent entering the fluvial estuary favored the dissolved phase potentially easily accessible for direct biological intake or accumulation and transport after adsorption onto MTZ particles. As the result of increased pressure of human activities on environmental quality, working towards sustainable water resource management is a priority. These results on the variations in wastewater trace element behavior contribute to the development of efficient water quality monitoring tools.

Bilan du chapitre

Les résultats présentés ici sont un outil pour établir une première base d'informations à partir de laquelle il est possible d'évaluer les contributions réelles et les impacts potentiels des quantités d'éléments traces métalliques urbains provenant des stations d'épuration de la CUB: A partir de ces observations, nous pouvons déduire les conclusions suivantes:

Lors d'une période de 24 heures, le MES, COP et COD entrants ont présenté une corrélation forte avec les concentrations en Cd, Pb, Cu et Zn contrôlées par un débit horaire correspondant à un cycle quotidien reflétant usages et habitudes de vie.

- ✓ Un échantillon composite de 24 heures est un bon moyen de comparaison entre échantillons provenant des différentes parties d'une STEP ou de STEP différentes pour cette étude en raison des durées élevées des processus de traitement et de la variabilité des apports. Le temps de processus de traitement à Clos de Hilde est comparable à celui de Louis Fargue; par conséquent cette conclusion est aussi valable pour Clos de Hilde.

- ✓ Parmi les ETM étudiés, l'élément le plus présent dans les eaux brutes et traitées est Zn, le moins présent est Cd.

- ✓ La majorité de l'abattement d'ETM dans les stations d'épuration se produit lors de la décantation avec l'abattement de matières en suspension. L'abattement entier est d'environ 70 % ou plus pour la plupart des métaux. La diminution de la fraction dissoute est moins efficace que celle de la phase particulaire avec des augmentations ou des changements de phase pour Zn dissous. La phase de décantation est la plus efficace pour l'abattement des métaux dissous. A l'inverse, le traitement boues/biologique activé n'a qu'un effet limité sur l'abattement de la plupart des métaux dissous, en particulier Zn. Ce manque d'efficacité du traitement sur l'abattement des ETM est dû soit à l'apport de métaux via $FeCl_3$, soit à leur libération par les particules lors du processus de traitement biologique.

- ✓ Les échantillons prélevés dans les STEP se caractérisent, en comparaison des échantillons environnementaux prélevés dans le système de la Gironde, par un enrichissement en Cu et un appauvrissement en Pb relativement à Zn et Cd. Un ratio Cu/Pb de 10 semble être

particulièrement efficace pour la discrimination des signatures urbaines, les échantillons environnementaux n'atteignant quant à eux que des valeurs inférieures à 1 pour ce même ratio.

- ✓ Une forte corrélation entre les métaux dans les eaux usées totales entrantes suggère que lors d'une période de 24 heures une majorité de Cd, de Pb, de Cu et de Zn proviennent de la même source.

- ✓ Au cours de l'étude de la STEP Louis Fargue sur une période de trois semaines en temps sec, les concentrations en Cd, Pb, Cu et Zn sont comparées au SEQ. Cette comparaison indique que les eaux entrantes dans la STEP de Louis Fargue sont de médiocre ou mauvaise qualité pour Cd, Cu et Zn, et plutôt bonne pour Pb. La qualité des eaux sortantes est globalement nettement améliorée pour les quatre métaux, toutefois cette qualité reste médiocre à mauvaise pour Zn et Cu.

Ces résultats laissent penser que les apports métalliques urbains via les stations d'épuration peuvent augmenter de manière significative les concentrations en métaux et les flux dans l'estuaire fluvial de la Gironde, et affecter la qualité de l'eau avant de se retrouver dans le Golfe de Gascogne; cela sera discuté dans le chapitre 5.

CHAPITRE 5

CONTRIBUTIONS ET IMPACTS POTENTIELS DE METAUX PRIORITAIRES EN PROVENANCE DES EAUX USEES DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE

Introduction

Les objectifs principaux de ce chapitre consistent en la quantification des concentrations et des flux des éléments traces métalliques dans l'estuaire en provenance des stations d'épuration de la CUB, ainsi que l'évaluation de leur impact potentiel dans le système fluvial, par la comparaison des valeurs respectives dans la Garonne (sites de La Réole et Bordeaux) pendant des périodes de faible débit.

La partie I de ce chapitre fait référence à une publication scientifique parue dans la revue « Marine Chemistry » (Deycard et al., 2014 Mar. Chem. 197, 123-134).

En se fondant sur des échantillons quotidiens (cumul sur 24h, pondération suivant le débit) prélevés aux entrées et sorties des deux STEPs principales, Clos de Hilde et Louis Fargue à Bordeaux, sur une période de trois semaines (Juillet–Aout, 2011), nous allons :

1. Évaluer les concentrations et les flux dissous et particulaire ainsi que la performance d'abattement pour 8 métaux potentiellement toxiques (Ag, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, et Zn) au cours de situations pluviométriques différentes.

2. Établir une comparaison du champ de concentration de chaque et des flux estimés en amont de la Garonne à la limite des dynamiques de marées (site de La Réole) lors de périodes de faible débit fluvial et celles sortant des stations d'épuration bordelaises.

3. Evaluer les contributions, le devenir et l'impact potentiels des ETM issus des apports urbains des eaux usées sur le système estuarien de la CUB, en particulier lors de périodes de faible débit fluvial.

La partie II de ce chapitre fait référence à des travaux effectués en 2013, après la rénovation de Louis Fargue. Entre 2011 et le début de l'année 2013, la station d'épuration Louis Fargue a été reconstruite et ses processus de traitement rénovés (Chapitre 2, Figure 2-7), ces modifications répondant à l'augmentation de la population. Le traitement complet de plus importantes quantités d'eaux usées a pour but de réduire la quantité de polluants potentiels (dont les ETM) émis dans l'environnement *via* le by-pass d'eaux usées partiellement traitées (décantées) ou non-traitées (by-pass lors d'orages).

Les rénovations pertinentes pour cette étude sont:

- L'ajout de deux bassins de décantation augmentant le volume traité d'eaux usées,
- Pour le traitement biologique, les boues actives ont été remplacées par le système de filtration biofor© sur le modèle de Clos de Hilde,
- La présence de préleveurs automatiques d'eaux usées permettant la mesure exacte des concentrations des ETM ainsi que le calcul des flux des ETM rejetés dans la Garonne.

Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre ont montré que la majorité (~40 à 90 %) de l'élimination des métaux se produit lors du traitement de la décantation. Cependant, une élimination supplémentaire d'ETM (de 5 % pour Pb jusqu'à 16 % pour Zn) a lieu à Clos de Hilde lors du processus de bio-filtration.

Il est important d'évaluer et de commenter les caractéristiques des eaux usées entrantes et sortantes (augmentation ou diminution dans les MES, débit, précipitation, carbone organique, et concentrations des ETM) en 2013 en comparaison avec la même période en 2011. De plus, les concentrations de Hg dans la fraction particulaire ont été recueillies pendant la campagne d'échantillonnage de 2013. Ainsi, les flux de Hg particulaire sortants des STEP apportés à la Garonne ont pu être évalués.

In fine, dans cette partie seront présentés les résultats suivants:

1. Présentation, discussion et comparaison des concentrations et des pourcentages d'abattement des MES et ETM totaux, dissous et particulaires entrants et sortants (Cd, As, Ag, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn et Hg particulaire) et (CO particulaire: COP et dissous: COD) recueillis lors de la campagne d'échantillonnage de trois semaines (périodes humide et sèche) après la rénovation de la station d'épuration Louis Fargue (2013).
2. Présentation des calculs de flux des ETM entrants et sortants pour Louis Fargue après la rénovation (2013) et comparaison des flux des ETM (Cd, Ag, As, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn) avant la rénovation (2011) et après travaux. Enfin le nouveau calcul des flux des ETM dans les eaux usées entrantes et sortantes pour toute la CUB sera établi.

I. Article <Marine Chemistry>

Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater.

Victoria N. DEYCARD[1], *Jörg SCHÄFER[1], Gérard BLANC[1], Alexandra COYNEL[1], Jérôme C.J. PETIT[1], Laurent LANCELEUR[1], Lionel DUTRUCH[1], Cécile BOSSY[1], Alexandre VENTURA[2]

[1] Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, *Av. des Facultés, 33405 Talence Cedex, France*

[2] Lyonnaise des Eaux, Agence Diagnostic Assainissement, Centre Régional Aquitaine, F-33029 Bordeaux

*Corresponding author. Tel: +33 540002967; fax: +33 556880848.

E-mail address: j.schaefer@epoc.u-bordeaux1.fr (J. Schäfer).

Abstract

Urban wastewater metal inputs into coastal systems are of increasing interest to both scientists and managers facing restrictive environmental protection policies, population increase and changing metal applications. However, their impact and contribution to metal loads in estuarine and coastal environments is widely unknown due to the lack of (i) monitoring in both artificial and natural aquatic systems and (ii) an understanding of control parameters, such as spatial and temporal variations in hydrological conditions. We investigated the daily concentrations, fluxes and dynamics of seven EU priority contaminants (potentially toxic metals Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn and the metalloid As) transported by the Garonne River (La Réole site; watershed area ~57,000 km^2) to those released into the freshwater reaches of the Gironde Estuary (Garonne Branch) by two main wastewater treatment plants (WWTPs) of Bordeaux under low river discharge and contrasting rainfall situations. During short intense summer rainstorms, wastewater flow into the WWTPs increased by up to 150 and 60 %, respectively, resulting in an increase of 70 (As) to 200 % (Pb) for fluxes entering the treatment plants. Overall resulting WWTP particulate and dissolved EW concentrations were up to 2 (Cr), 3 (Pb, Cu and Ni) and 5 (Cd and Zn) times higher than measured upstream in the Garonne River, respectively. During low-discharge,

maximum outlet fluxes at the WWTPs were similar to respective watershed-derived fluxes in the Garonne River. During rain events, Pb in all fractions, total and dissolved Cu and total and particulate Zn fluxes entering the fluvial estuary were close to the respective minimum flux values at the La Réole site. Furthermore, during rain episodes, particulate Cu and dissolved Zn fluxes from the WWTPs to the fluvial estuary were greater than those transported by the Garonne River at the La Réole site. Mixing of treated wastewater with highly turbid estuarine freshwater most likely results in a re-equilibration between the dissolved and particulate phases, although biogeochemical processes in downstream estuarine turbidity and salinity gradients may partly reverse contaminant adsorption on estuarine particles. Accordingly, urban wastewater contaminant release can clearly impact estuarine water quality before being expulsed to the Bay of Biscay.

Keywords: coastal pollution, estuary metal contamination, urban trace elements, fluxes, wastewater, Gironde Estuary

I.1. Introduction

Recent national and European legislations require closer monitoring and regulations on trace metals being released into the environment (e.g. Programme National d'Action contre la Pollution des Milieux Aquatiques, NQE 2008/105 /CE). Increasing risks for coastal water quality are of particular concern as presently over 40 % of urban populations are located within 100 kilometers from the coast (Small and Cohen, 2004). Average urban populations along the coasts show already more than three times the global average population density (Small and Nicholls, 2003; McGranahan et al., 2006). As worldwide urban populations are projected to augment from approximately 3.1 billion to 6.7 billion in 2050 (UN, 2007) and considering that ~80 % of the global material consumption by humans goes to urban systems (UNEP, 2012), the impact of wastewater treatment plants (WWTPs), known to be important contributors of trace metals from urban sources (Stephenson, 1987), on coastal areas are also expected to increase with population.

At the European scale, the Gironde Estuary drains a watershed considered as not highly industrialized/urbanized draining only two major agglomerations (Bordeaux and Toulouse), each with approximately one million inhabitants (Lanceleur et al., 2011a; Figure 5-1A). However, past and present intense agricultural activity and historical metal pollution from former mining and smelting operations have strongly affected the environmental quality of this coastal-aquatic system (Audry et al., 2006; Coynel et al., 2007b). The observed environmental impacts of metal pollution include the degradation of oyster quality for human consumption that has led to the cease of their production in the estuary (Blanc et al., 1999). Moreover, metals of anthropogenic/urban origin (e.g. Ag) also accumulate in estuarine seafood (e.g. oysters, shrimps, eels; Lanceleur et al., 2011b; unpublished data). Previous studies have shown an overall decrease in metal loads in other estuaries draining urban agglomerations due to improved water treatment facilities (Buzier et al., 2006; Rodriguez-Garcia et al., 2011). However, metal loads rejected into any estuary from urban and industrial sources by treated wastewater remain a concern because estuaries are the focal point of contaminant transport from the continent to the coastal ocean. In addition, treated wastewater is high in organic matter, influencing physical, chemical and biological processes (e.g. microbial respiration, redox oscillation, mixing, sorption processes etc.) in the receiving water bodies which control speciation, partitioning and reactivity of trace elements, especially in highly dynamic fluvial-estuarine environments (e.g. Masson et al., 2009). Assuming that dissolved contaminants are more directly bioavailable than particulate forms (e.g. Luoma,

1983), the residence times together with degradation kinetics (e.g. OM degradation, Lanoux et al., 2013) of urban wastewater particles and the related metal release may become crucial to local water quality. Such effects are predicted to be at maximum after intense rain events during low discharge, when treatment plant management shifts into the by-pass mode, resulting in massive release of untreated wastewater. Continuous urban wastewater released into a quasi-stagnant, extremely turbid water body oscillating in the bottle neck of the fluvial estuary may also contribute to hypoxia (Lanoux et al., 2013). From this scenario, one would expect an accumulation in contaminant load during such low discharge periods.

This study focuses on the inputs, fate and impact of the six metals Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn and the metalloid As, all defined as priority contaminant substances by the European Water Directive (2000/60/EC) coming from WWTPs that receive, treat, and release wastewater from the urban agglomeration of Bordeaux (CUB) into the Gironde Estuary.

The objectives of this research were (i) to quantify metal concentrations and fluxes released into the fluvial estuary from WWTPs and (ii) assess the relative contribution, fate and potential impact of urban metal inputs into the estuarine system, especially during low discharge periods.

I.2. Material and Methods

2.1. Study Sites

Fluvial Branch of the Gironde Estuary (Bordeaux and La Réole site)

The Gironde Estuary is a macro-tidal and highly turbid estuary, the largest (~635 km^2 in area) in Western Europe, and drains the Garonne, Dordogne and Isle River watersheds (Figure 5-1A).

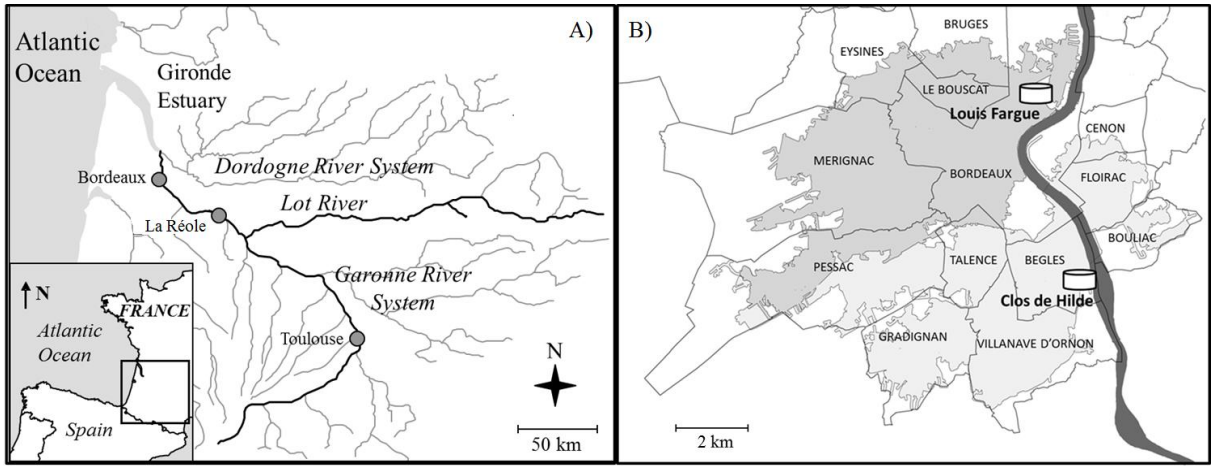


Figure 5-1: *Presentation of (A) the Gironde Estuary, Bordeaux and La Réole observation site, (B) the Garonne Branch with the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB) and the main wastewater treatment plants Louis Fargue (WWTP 'LF') and Clos de Hilde (WWTP 'CH').*

These river systems together drain a basin of ~80,000 km^2 with an annual average freshwater discharge into the Gironde Estuary of 800 to 1100 m^3.s^{-1}, (HYDRO, 2011), where the transport of dissolved and particulate metals is controlled by complex interactions between hydrodynamics, sedimentation and geochemical gradients that create temporary retentions and exportations to the sea related to spatial and temporal changes (Schäfer et al., 2002; Audry et al., 2004a; Coynel et al., 2007a). The presence of a strong maximum turbidity zone (MTZ) with high suspended particulate matter (SPM) concentrations (>1 g.L^{-1} in surface water) is due to the asymmetrical tidal wave, inducing residual currents transporting estuarine particles upstream. Depending on seasonal river flow variations, the MTZ will migrate up and down the estuary (Sottolichio and Castaing, 1999). The Bordeaux urban agglomeration (CUB; equivalent to ~1 million inhabitants) is located on the Garonne Branch, i.e. the main branch of the fluvial Gironde Estuary. During times of low freshwater discharge, the water, particles, and associated trace elements coming from the Garonne River and the CUB have long residence times in the quasi stagnant water body oscillating in the fluvial estuary. Such low discharge periods have occurred more frequently and with longer durations (up to 3 months) during the past three decades due to an overall decrease (~25 %) in annual average freshwater supply to the Gironde Estuary favoring saline intrusion in the fluvial estuary upstream from Bordeaux (Etcheber et al., 2011). As such dry periods typically occur during summer and early autumn, they also go along with high water temperature, which enhances microbial

degradation of labile organic matter and O_2 depletion in the estuarine water column, especially around Bordeaux and during neap tides (Lanoux et al., 2013).

Two sampling sites, Bordeaux and La Réole were chosen.The sampling site at Bordeaux is located on the fluvial estuary less than 1 km from the treated wastewater outfalls of the WWTP 'Louis Fargue' (WWTP 'LF'; Figure 5-1A and 1B). The sampling site at La Réole is located approximately 70 km upstream from Bordeaux at the limit of tidal dynamics in the Garonne Branch of the Gironde Estuary, where no change in flow direction or brackish water intrusion occurs (Figure 5-1A). In addition, the La Réole site is the main fluvial entry to the Gironde Estuary and has been serving as a long-term monitoring site for studying fluvial metal and metalloid transport along the metal contaminated Riou Mort-Lot-Garonne River continuum. For that reason, we have used the La Réole site in this study for the comparison of daily WWTP metal fluxes with those coming from the Garonne River watershed.

Wastewater treatment plants

The two main WWTPs in the CUB are WWTP 'LF' and 'Clos de Hilde' (WWTP 'CH'). Together they discharge approximately 70 % of treated wastewater effluents from this urban agglomeration into the Garonne River Branch (Lyonnaise des Eaux, 2008; Figure 5-1B). The WWTP 'LF' is the principal wastewater treatment facility and the largest of six wastewater treatment plants of the CUB. It collects and treats industrial and household wastewater from the city and the north-western area of the CUB, covering a watershed area of 38.2 km^2. This corresponds to a population equivalent of 287,000 and an average daily discharge of ~80,000 $m^3.d^{-1}$ (~55,000 to ~200,000 $m^3.d^{-1}$; Lyonnaise des Eaux, 2008; Figure 5-1B). During rain events, WWTP 'LF' receives and treats huge quantities (up to 25,000 $m^3.d^{-1}$) of rainwater runoff mixed together with the incoming sewage influent (Lyonnaise des Eaux, 2010).

The WWTP 'CH' is the second largest treatment plant in the CUB discharging ~60,000 $m^3.d^{-1}$ (Lyonnaise des Eaux, 2008). Incoming wastewater at WWTP 'CH' originates from the suburbs located in the southern area of the CUB (~400,000 population equivalent), covering a watershed area of 80.4 km^2.

Each treatment plant consists of a three-component treatment system. The first component is a grit chamber, the second is a system of decantation/flocculation processes using the coagulant agent $FeCl_3$, and the third is a biological treatment involving nitrification and

activated sludge removal at WWTP 'LF' or a "biofor®" filter treatment at WWTP 'CH' (Lyonnaise des Eaux, 2009; 2010). The suspended solids are decanted, then fermented and centrifuged. The centrifuged filtrate is reintroduced into the treatment system before the decantation stage and treated together with other influent wastewater. Once wastewater has passed the biological treatment, the treated wastewater is directly discharged into the Garonne Branch. However, during high incoming flow (rainy) periods and due to limited treatment capacity of the biological treatment basins at WWTP 'LF', excess decanted wastewater is by-passed, i.e. released directly into the Gironde Estuary without biological treatment. Furthermore, the treatment capacity of the decantation basins is also limited by volume and treatment time during periods of heavy rain such that a percentage (~9 %) of partially untreated wastewater (a combination of run-off and domestic wastewater) is by-passed after the grid chambers into the estuary. Therefore, short, locally intense rainfall events bring maximum contaminant load into the fluvial estuary when the estuarine freshwater discharge remains nearly unchanged, making low discharge periods critical for estuarine water quality.

2.2. Physico-chemical water parameters and SPM concentrations

Water temperature, conductivity, and pH were measured with a WTW© Multiline probe (Table 5-1). The SPM concentrations for all sites were obtained by filtering a measured volume through dry pre-weighed 0.7 µm filters (Whatman GF/F). Then oven dried filters (45 °C for 48 hours) were re-weighed and the SPM concentration was calculated by the subtraction of filter weights. No measurable difference occurred between 0.45 µm and 0.7 µm filters (Schäfer and Blanc, 2002).

Table 5-1: *Environmental parameters of the influent and effluent of the wastewater treatment facilities, and the La Réole and Bordeaux sampling sites.*

Site	Water Type	Discharge $m^3.d^{-1}$	Water Temperature ^0C	pH	Specific Conductance $\mu S.cm^{-1}$	POC mM	DOC mM	SPM $mg.L^{-1}$
WWTP'LF'	Influent	80,800	17±1	7.8±0.10	865±19	9.8±3.5*	2.2±1.1*	219±91
	Effluent	81,300	15±0.5	7.3±0.48	832±100	1.5±0.8*	1.3±0.3*	37±20
WWTP'CH'	Influent	61,000	18±1	8.2±0.14	930±54	10±4.5*	3.3±1.4*	44±75
	Effluent	61,400	13±4.4	7.6±0.16	1010±180	0.5±0.4*	1.0±0.2*	8±6.2
La Réole	Fluvial	350±390	16±7.2	8.2±0.2	250±35	-	-	33±108
Bordeaux	Fluvial	-	-	-	-	0.7±0.9	-	920±1480

* data provided by A. Lanoux and H. Etcheber

2.3. Sampling and sample treatment

All bottles, sampler tubes and other equipment in contact with samples were pre-cleaned in 10 % nitric acid (14 M J.T Baker for a minimum of three days, rinsed repeatedly with ultrapure (Milli-Q®) water and dried under a laminar flow hood.

Observation sites in the fluvial estuary: the La Réole and Bordeaux sites

At the La Réole long-term monitoring site (Figure 5-1A and 5-1B), daily water samples were collected manually in 500 mL polypropylene bottles for the determination of SPM concentrations (Table 5-1; Figure 5-2G). In addition, water samples were manually sampled using clean techniques every 24 days ~1 m from the riverbank and at 0.2-0.5 m depth, filtered on-site (0.2 µm polycarbonate, Nucleopore®), acidified (HNO_3; 2 %, J.T. Baker Ultrex) and stored at 4 C° in 30 mL polypropylene bottles (e.g. Lanceleur et al., 2011a). At the Bordeaux site, water samples were collected twice monthly between March and October 2008 in the Gironde Fluvial Estuary outside the city of Bordeaux within less than 1 km of the treated wastewater outfalls of WWTP 'LF' as described in Lanceleur et al. (2012). Surface waters were collected in acid-washed Niskin bottles, rinsed with estuarine water from the site, at approximately 1 m depth, filtered on-site (0.2 µm polycarbonate, Nucleopore®), acidified (HNO_3; 2 %, J.T. Baker Ultrex) and then stored at 4 C° in 30 mL polypropylene bottles.

At both the La Réole (once every 24 days) and Bordeaux sites (twice monthly), SPM for the determination of particulate metal concentrations was collected by pumping 40 to 200 L of water through poly-ethylene tubing with a peristaltic pump (50 $L.min^{-1}$) in a

previously site-rinsed container and immediately centrifuged (Westfalia Seperator; 12,000 × g; 60 $L.h^{-1}$). All centrifuged SPM samples were dried at 50 °C, then powdered and homogenised with an agate mortar and stored in double sealed polypropylene bags pending analysis.

Wastewater treatment plants Louis Fargue and Clos de Hilde

We sampled the two treatment plants during three consecutive weeks from July to August 2011. We collected daily 24 hour flow-weighted samples from six (three per WWTP) permanently installed refrigerated automatic samplers at the point of influent ('LF and 'CH'), decanted ('LF' and 'CH'), biologically treated water ('LF'), and effluent water collection ('CH'). At WWTP 'LF', an additional refrigerated automatic sampler (Bühler 2000™) was installed after the grid chambers to capture raw water by-passed directly to the Garonne Branch before the decantation process during rain events.

Field blanks consisted of 1 L polypropylene bottles filled with Milli-Q® water stored and processed under the same conditions as the samples. All (daily) samples were transported immediately to the laboratory, where a 50 mL sub-sample was filtered using a syringe filter (0.2 µm polycarbonate, Nucleopore®) to recuperate the dissolved (i.e. filter-passing) fraction. The filtrate along with an additional 100 mL of unfiltered sample, representative of the total metal fraction, was then acidified with ultrapure HNO_3 (2 %, J.T. Baker Ultrex) and stored in the dark at 4 C° in polypropylene bottles.

2.4. Analytical methods

Dissolved organic carbon (DOC) was analyzed with an automated analyzer (TOC-5000a, Shimadzu©; ISO 10694) and particulate organic carbon (POC) with a Leco© CS-125 after carbonate elimination as described elsewhere (e.g. Schäfer et al., 2002; Table 5-1).

Dried, ground, and homogenized SPM sample aliquots (~30 mg) underwent an acid digestion protocol (HNO_3-HCl-HF) as described by Schäfer and Blanc (2002). All wastewater samples were evaporated to dryness at 70 °C in acid-cleaned PP-tubes (DigiTUBEs®, SCP SCIENCE). The dry residue was digested using 1.5 mL HCl (12 M, Merck Suprapur), 0.5 mL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur), 2 mL HF (26 M Merck Suprapur), and 5 mL H_2O_2 (13 M, CHEM-LAB Ultra-pure) at 110 °C for 2 hours in a temperature controlled digestion system (DigiPREP MS®, SCP SCIENCE) using a modified protocol adapted from Schäfer and Blanc (2002). The digested material was once more evaporated to dryness then brought to 14 mL

using 150 µL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur) and Milli-Q® water. All samples were then stored in the dark at 4 °C pending analysis.

All samples (water and SPM for the La Réole and Bordeaux sites and total and dissolved for wastewater samples) were measured using ICP-MS (Thermo-Fisher X-series II) with external calibration. The analytical performance of the digestion procedure was assessed using the international certified reference materials for effluent wastewater (BCR-713), river water (SLRS-4, SLRS-5, and NIST-1460), and river sediment (NCS-DC-70311, NCS-DC-70317). The results obtained from all reference materials were generally within the certified limits for As, Cd, Cu, Cr, Ni, Cu, and Zn with precision (rsd) of better than 10 %. Particulate concentrations in wastewater were calculated as the difference between total (unfiltered) and dissolved (filter-passing) concentrations (Buzier et al., 2006).

2.5. Trace element flux estimates

Trace element and SPM concentrations were used to calculate and compare daily fluxes from the WWTPs and in the Garonne River at the La Réole site. Daily discharge data for the Garonne at the La Réole site was provided by Banque-Hydro (HYDRO, 2011) and by Lyonnaise des Eaux for the WWTPs. Based on the assumption that river trace element concentrations and discharge do not vary much during 24 hours under low discharge conditions, daily particulate and dissolved fluxes at the la Réole site and WWTPs were estimated from daily discharges, daily SPM concentrations, and punctual (La Réole site) or daily (WWTPs) measured dissolved element concentrations using the commonly applied equation (e.g. Meybeck and Ragu, 1996; Schäfer et al., 2002; Equations 5.1 thru 5.3) as follows:

$$F = C_i \times Q_i \qquad (5.1)$$

where C_i is the concentration associated with individual samples, Q_i is the daily average discharge at the time of sampling, and F is the calculated trace element flux. Concentrations used for estimates of daily metal fluxes released from the WWTPs during the three week sampling campaign were flow-weighted daily means, i.e. were obtained from subsamples of 50 to 100 mL every 400 to 700 m^3, corresponding to similar automatically measured wastewater volume, reducing thereby uncertainties due to variable wastewater processing rates. In addition, weighted average daily trace element fluxes from the WWTPs were

estimated for the entire year of 2011 using equations (5.2 and 5.3) commonly applied to rivers (e.g. Walling and Webb, 1985; Schäfer et al., 2002):

$$F_a = K \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i Q_i}{\sum_{i=1}^{n} Q_i} Q' \qquad (5.2)$$

$$F_d = \frac{F_a}{365} \qquad (5.3)$$

where K is the conversion factor to account for the period of load estimation and measurement units (3600s h^{-1} × 24 h), C_i is the concentration associated with individual samples, Q_i is the daily discharge at the time of sampling, n is the number of chemical analyses, Q' represents the annual average water discharge, and F_a is the estimated annual flux which was then divided by 365 days to obtain F_d, the weighted average daily WWTP fluxes for the year of 2011. For the purpose of site comparison with other systems, the fluxes were also normalized by population (~1,000,000 for the CUB, ~ 4,300,000 for the La Réole site, and ~700,000 for the two WWTPs; INSEE, 2006).

I.3. Results

Dissolved and particulate metal concentrations in estuarine and urban wastewater

Mean, minimum, and maximum concentrations of particulate and dissolved metal concentrations of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, and metalloid As measured at the Bordeaux and La Réole site are given in Table 5-2. Average levels of particulate metal concentrations measured at the La Réole and Bordeaux sites in order of abundance were Zn > Cr > Cu > Ni > Pb > As > Cd and Zn > Cr > Ni > Cu >As > Pb > Cd, respectively (Table 5-2). Average dissolved metal concentrations at the La Réole site in order of abundance were Zn > As > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd. Average dissolved concentrations in order of abundance were approximately the same at the Bordeaux site, however dissolved Cr concentrations were almost twice that of dissolved Ni concentrations. On a year average basis, trace metal concentrations measured at Bordeaux in 2008 were similar to interannual average values (Masson et al., 2006; Masson et

al., 2011b; Petit et al., 2013; unpublished data). Therefore, comparable trace metal concentrations at the Bordeaux site are expected to be similar in 2011 and in 2008.

Table 5-2: *Mean, minimum, maximum concentration values at La Réole (2011) and Bordeaux (2008) sampling site for particulate (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1}) and dissolved (nM; µg.L^{-1}) Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn (P = particulate and D = dissolved).*

	La Réole			Bordeaux		
Metal	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max
Cd_P (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1})	44.5 (5)	13.3 (1.5)	110 (12)	7.1 (0.8)	3.6 (0.4)	17.8 (2)
Cd_D (nM; µg.L^{-1})	0.18 (0.02)	0.06 (0.007)	0.71 (0.08)	0.18 (0.02)	0.06 (0.007)	0.27 (0.03)
As_P (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1})	400 (30)	270 (20)	801 (60)	300 (23)	240 (18)	360 (27)
As_D (nM; µg.L^{-1})	26.7 (2.0)	13.3 (1.0)	40 (3.0)	30.7 (2.3)	17.4 (1.3)	70.4 (5.3)
Pb_P (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1})	480 (100)	190 (40)	820 (170)	290 (60)	240 (50)	440 (90)
Pb_D (nM ; µg.L^{-1})	0.48 (0.1)	0.24 (0.05)	0.97 (0.2)	0.29 (0.06)	0.10 (0.02)	0.48 (0.1)
Cr_P (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1})	1900 (100)	1300 (70)	3700 (190)	1923 (100)	1600 (84)	2300 (120)
Cr_D (nM; µg.L^{-1})	11.5 (0.6)	3.8 (0.2)	15.4 (0.8)	13.5 (0.7)	5.8 (0.3)	38.5 (2)
Ni_P (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1})	1200 (70)	680 (40)	2700 (160)	940 (55)	680 (40)	1960 (115)
Ni_D (nM; µg.L^{-1})	5.1 (0.3)	1.7 (0.1)	10.2 (0.6)	6.8 (0.4)	3.4 (0.2)	11.9 (0.7)
Cu_P (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1})	1260 (80)	630 (40)	2100 (135)	630 (40)	470 (30)	945 (60)
Cu_D (nM; µg.L^{-1})	11.0 (0.7)	9.4 (0.6)	14.2 (0.9)	20.5 (1.3)	11 (0.7)	34.6 (2.2)
Zn_P (nmol.g^{-1}; mg.kg^{-1})	11900 (780)	3100 (200)	12200 (800)	4600 (300)	3200 (210)	7650 (500)
Zn_D (nM; µg.L^{-1})	30.6 (2)	21.4 (1.4)	87.2 (5.7)	38.2 (2.5)	9.2 (0.6)	118 (7.7)

Total, particulate and dissolved WWTP influent and effluent concentrations for Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, and Cd are displayed in Figure 5-2A through 2F. Average total influent metal concentrations in order of abundance were Zn (2450 nM; 160 µg.L^{-1}) > Cu (1090 nM; 69 µg.L^{-1}) > Ni (160 nM; 9.4 µg.L^{-1}) > Cr (140 nM; 7.4 µg.L^{-1}) > Pb (90 nM; 185 µg.L^{-1}) > As (50 nM; 3.7 µg.L^{-1}) > Cd (2.2 nM; 0.24 µg.L^{-1}; Figure 5-2A). Total average metal concentrations in effluent released into the fluvial estuary were Zn (630 nM; 40 µg.L^{-1}) > Cu (200 nM; 12.8 µg.L^{-1}) > Ni (85 nM; 4.9 µg.L^{-1}) > Cr (16 nM; 0.86 µg.L^{-1}) > As (19 nM; 1.5 µg.L^{-1}) > Pb (6.5 nM; 1.3 µg.L^{-1}) > Cd (0.32 nM; 0.035 µg.L^{-1}; Figure 5-2B). Total concentrations strongly decreased for all metals after treatment by factors up to 14 (Pb; Figure 5-2A and 2B). Average levels of particulate influent metal concentrations in order of abundance were Zn (6860 nmol.g^{-1}; 449 mg.kg^{-1}) > Cu (3560 nmol.g^{-1}; 227 mg.kg^{-1}) > Cr (530 nmol.g^{-1}; 27.5 mg.kg^{-1}) > Pb (340 nmol.g^{-1}; 70.3 mg.kg-1) > Ni (176 nmol.g^{-1}; 10.4 mg.kg^{-1}) > As (97 nmol.g^{-1}; 7.3 mg.kg^{-1}) > Cd (7.6 nmol.g^{-1}; 0.9 mg.kg^{-1}; Figure 5-2C). Average particulate metal concentrations of effluent released into the estuary were Cu (3800 nmol.g^{-1}; 242 mg.kg^{-1}) > Zn (2600 nmol.g^{-1}; 170 mg.kg^{-1}) > Ni (369 nmol.g^{-1}; 21.7 mg.kg^{-1}) > Cr (338 nmol.g^{-1}; 17.6 mg.kg^{-1}) > Pb (166 nmol.g^{-1}; 34.4 mg.kg^{-1}) > As (93 nmol.g^{-1}; 6.9 mg.kg^{-1}) > Cd (6.7 nmol.g^{-1}; 0.75 mg.kg^{-1}) and decreased by a factor of 2 for Zn,

Cu, and Cr, remained unchanged for As and Cd, and increased 2-fold for Ni compared to average particulate influent concentrations (Figure 5-2C and 2D). Average dissolved influent and effluent metal concentrations in order of abundance were Zn (508 nM; 33.2 $\mu g.L^{-1}$ and 632 nM; 33.5 $\mu g.L^{-1}$) > Cu (235 nM; 14.9 $\mu g.L^{-1}$ and 85 nM; 6.6 $\mu g.L^{-1}$) > Ni (38 nM; 2.2 $\mu g.L^{-1}$and 81 nM; 4.6 $\mu g.L^{-1}$) > As (27 nM; 2.0 $\mu g.L^{-1}$ and 19 nM; 1.4 $\mu g.L^{-1}$) > Cr (12 nM; 0.6 $\mu g.L^{-1}$ and 7.8 nM; 0.4 $\mu g.L^{-1}$) > Pb (5.0 nM; 1.0 $\mu g.L^{-1}$and 2.3 nM; 0.4 $\mu g.L^{-1}$) > Cd (0.32 nM; 0.04 $\mu g.L^{-1}$ and 0.12 nM; 0.02 $\mu g.L^{-1}$ Figure 5-2E and 2F). Accordingly, dissolved effluent concentrations were lower than the influent concentrations for Cu , Pb, Cr, As, and Cd, but were approximately the same compared to influent for Zn and up to 2 times higher for Ni (Figure 5-2E and 2F). Average concentrations in WWTP decanted water in order of abundance were as follows (not shown): total Zn (725±375 nM; 47.4±24.5 $\mu g.L^{-1}$) > Cu (340±120 nM; 21.5±7.6 $\mu g.L^{-1}$) > Ni (100±25 nM; 5.9±1.5 $\mu g.L^{-1}$) > As (25±4.8 nM; 1.9±0.36 $\mu g.L^{-1}$) > Cr (20±12 nM; 1.0±0.6 $\mu g.L^{-1}$) > Pb (8.7±8.9 nM; 1.8±1.8 $\mu g.L^{-1}$) > Cd (0.43±0.33 nM; 0.05±0.04 $\mu g.L^{-1}$); particulate Cu (3660±2880 $nmol.g^{-1}$; 232±183 $mg.kg^{-1}$) > Zn (942±1170 $nmol.g^{-1}$; 61.6 ±76.5 $mg.kg^{-1}$)> Cr (310±425 $nmol.g^{-1}$; 16.1±22.1 $mg.kg^{-1}$) > Pb (145±280 $nmol.g^{-1}$; 30±58 $mg.kg^{-1}$) = Ni (145±310 $nmol.g^{-1}$; 8.5±18.2 $mg.kg^{-1}$) > As (75±120 $nmol.g^{-1}$; 5.6±8.9 $mg.kg^{-1}$) > Cd (5.2±9.7 $nmol.g^{-1}$; 0.58±1.1 $mg.kg^{-1}$) and dissolved Zn (565±230 nM; 36.9±15 $\mu g.L^{-1}$) > Cu (145±45 nM; 9.2±2.9 $\mu g.L^{-1}$) > Ni (90±25 nM; 5.3±1.5 $\mu g.L^{-1}$) > As (20±3.1 nM; 1.5±0.23 $\mu g.L^{-1}$) > Cr (7.9±2.3 nM; 0.41±0.12 $\mu g.L^{-1}$) > Pb (2.3±1.3 nM; 0.48±2.7 $\mu g.L^{-1}$) > Cd (0.21±0.11 nM; 0.02±0.01 $\mu g.L^{-1}$). Decanted water concentrations of trace elements were used to calculate removal rates and final effluent concentrations when excess water was by-passed directly into the fluvial estuary and are not shown in the figures or tables.

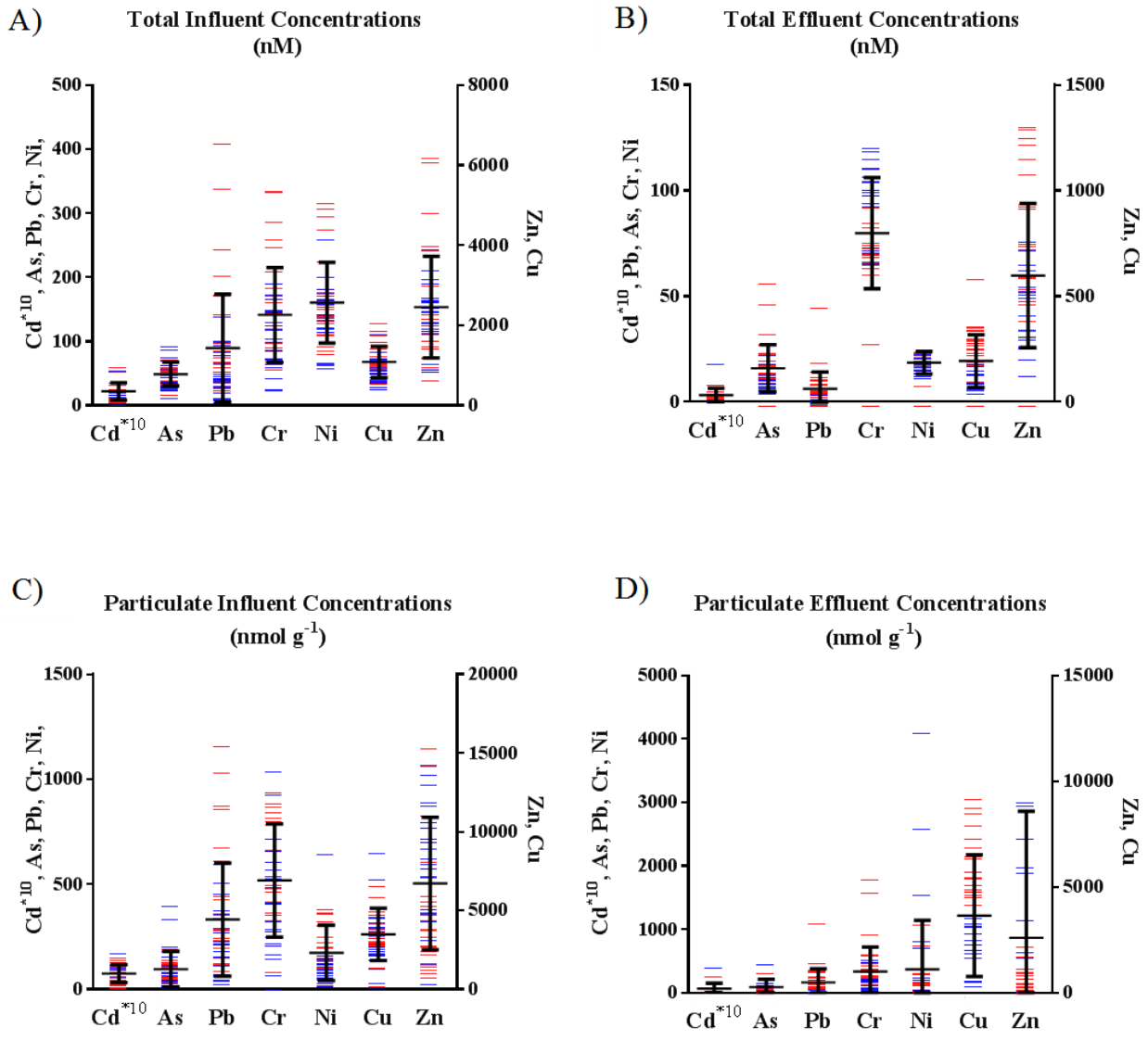


Figure 5-2: *Metal and metalloid As concentrations from the two main wastewater treatment plants (WWTP 'LF' denoted by red bars and WWTP 'CH' denoted by blue bars) during 3-week summer sampling with average value (black bars) and capped lines denoting standard deviation; (A) influent total concentration (nM), (B) effluent total concentration (nM), (C) influent particulate concentration (nmol.g^{-1}), (D) effluent particulate concentration (nmol.g^{-1}).*

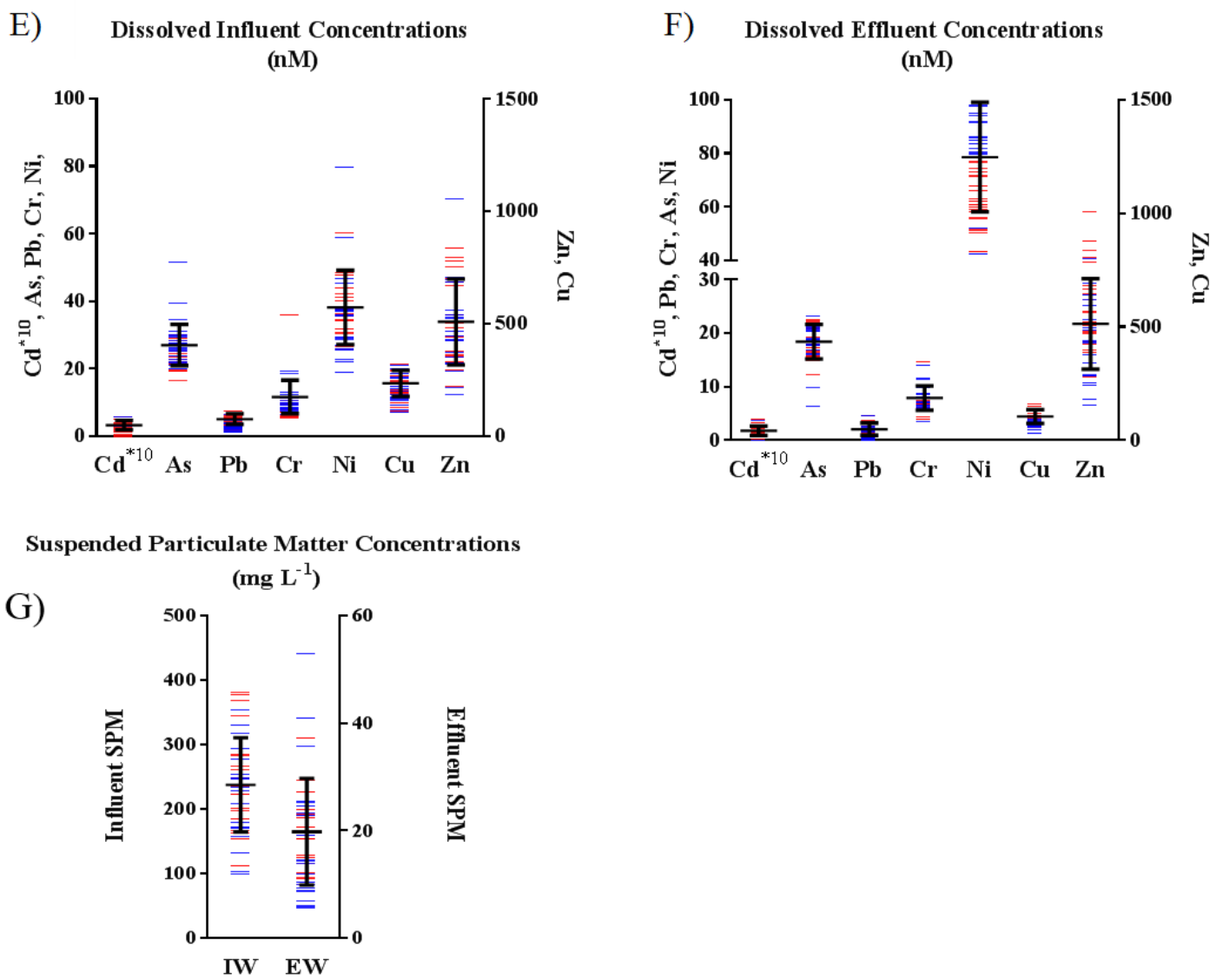


Figure 5-2 cont.: *Metal and metalloid As concentrations from the two main wastewater treatment plants (WWTP 'LF' denoted by red bars and WWTP 'CH' denoted by blue bars) during 3-week summer sampling with average value (black bars) and capped lines denoting standard deviation; (E) influent dissolved concentration (nM), (F) effluent dissolved concentration (nM); (G) Influent and effluent Suspended Particulate Matter (SPM).*

I.4. Discussion

4.1. Comparison of wastewater influents and impacts of wastewater effluents on particulate and dissolved metal concentrations in the fluvial estuary

Influent concentrations at WWTP 'LF' and 'CH' were representative of typical urban wastewater treatment plants when compared to nine wastewater treatment plants in the Paris area with averaged total concentrations of 1180, 63, 187, 365, and 5.3 nM for Cu, Pb, Ni, Cr, and Cd, respectively (e.g. Buzier et al., 2006). Average influent concentrations from a WWTP in the UK of ~ 2295 nM for Zn and 3.3 nM for Cd (Rule et al., 2006), also show consistent with concentrations measured in Bordeaux (presented above). According to Sörme et al. (2002), approximately 59 % of Cu at the WWTP investigated in Stockholm was emissions from household goods, mostly corroding drinking water pipes, resulting in average Cu concentrations in Cu of approximately 1070 nM. These influent Cu concentrations are consistent with all treatment plants presented.

During the dry season, WWTPs effluent (2-3 $m^3.s^{-1}$) may represent up to 5 % of the freshwater discharge in the Garonne Branch and, thus, dissolved and particulate metals in wastewater can locally modify metal concentrations in the low salinity zone of the estuary. When comparing water quality of the effluent from the WWTPs with that of the Garonne River at the La Réole site, average particulate metal concentrations were 3-fold (Pb and Ni) to 5-fold (Cd and Zn) lower in urban wastewater SPM (Figure 5-2D, 2G and Table 5-2). In contrast, average particulate Cu concentrations in wastewater effluent were clearly (up to 3-fold) higher than the respective values at the La Réole site (Figure 5-2D and Table 5-2). Accordingly, wastewater particles released into the Garonne Branch, are not expected to adversely affect water quality for Pb, Ni, Cd and Zn, whereas the fluxes and fate of particulate Cu deserve more attention (see discussion below). In contrast to the particulate phase, dissolved concentrations in urban wastewater released into the estuary were much higher for most of the studied elements than at the La Réole site (Figure 5-2F and Table 5-2). In fact, the observed maximum dissolved wastewater concentrations exceeded those entering (minimum at time of low discharge) the fluvial estuary via the Garonne River at the La Réole site by factors of up to 7 (Cd), 18 (Cu), 22 (Pb), 23 (Ni), and 50 for Zn. Only dissolved As concentrations were consistently lower in wastewater (Figure 5-2F and Table 5-2).

Given an overall dilution factor ~30 for wastewater released into the Garonne Branch during low discharge, these results clearly suggest that urban dissolved metal inputs have a

high potential of degrading water quality in the fluvial estuary, especially during summer rainstorms. For example, mixing (dilution factor ~30) of treated wastewater having dissolved Cu concentrations up to 18-fold higher than those in estuarine water (minimum concentrations measured at La Réole; Table 5-2) would increase the dissolved Cu concentration in the fluvial estuary by over 50 %. Although, part of the dissolved metals released into the Garonne Branch are expected to equilibrate with the particles in the MTZ (see section 4.2), the expected increase in dissolved Cu concentrations caused by urban wastewater is consistent with observations along the turbidity gradient in the fluvial estuary under low discharge (Petit et al., 2013). Depending on dilution, urban dissolved metal inputs can either be masked (high dilution factor) or even induce a measurable effect on sediment quality (e.g. Vystavna et al., 2012).

In addition, wastewater discharged from the treatment plants has generally high POC and DOC concentrations (up to 2 times higher than in receiving waters; Table 5-1). Because particulate and dissolved organic matter (OM) have strong binding capacities for many metals, such as Cu, Mo, V and U (e.g. Lemaire et al., 2006), they are therefore important metal carrier phases. Urban OM released into the fluvial estuary is relatively labile and undergoes rapid degradation (Lanoux et al., 2013), probably resulting in profound changes of metal-binding capacities. Assuming similar mechanisms and rapid kinetics of metal release for both urban OM and phytoplankton entering the MTZ in the fluvial Gironde Estuary during low discharge, we expect efficient transfer from the particulate organic matter to the dissolved phase. In fact, intense OM degradation in the Gironde MTZ adds various metals such as Cu, Cd, Mo and V from particles to the dissolved phase in both surface water and the highly turbid Soft Mud layer at the bottom of the water column (Audry et al., 2006; Masson et al., 2011; Petit et al., 2013).

4.2. Trace element partitioning in the river, the fluvial estuary and in wastewater effluents

The particle-water distribution coefficient (K_d), together with SPM concentrations along the fluvial estuary provide information on the role of particles in trace element behavior during mixing of urban wastewater with highly turbid estuarine water. The K_d (units = 1 L.kg^{-1}) is calculated by dividing particulate (filter-retained) concentrations by dissolved (filter-passing) concentrations of the same element.

K_d = metal in particulate matter (nmol g^{-1}) ÷ metal in filtrate (nM) (5.4)

During low freshwater discharge, the fluvial Gironde Estuary between the La Réole site and Bordeaux hosts a strong turbidity gradient with SPM concentrations ranging from 1.4 $mg.L^{-1}$ to 5200 $mg.L^{-1}$ (Figure 5-3; left column). Along the turbidity gradient, the relative contribution of the particulate fraction to total element load in the Garonne Branch generally increases from the La Réole site to the Bordeaux site. Some elements such as Pb and As show relatively constant log K_d values throughout the whole turbidity gradient, suggesting that partitioning of these elements does not undergo major modifications due to estuarine processes and/or urban inputs in the Garonne Branch (Table 5-3).

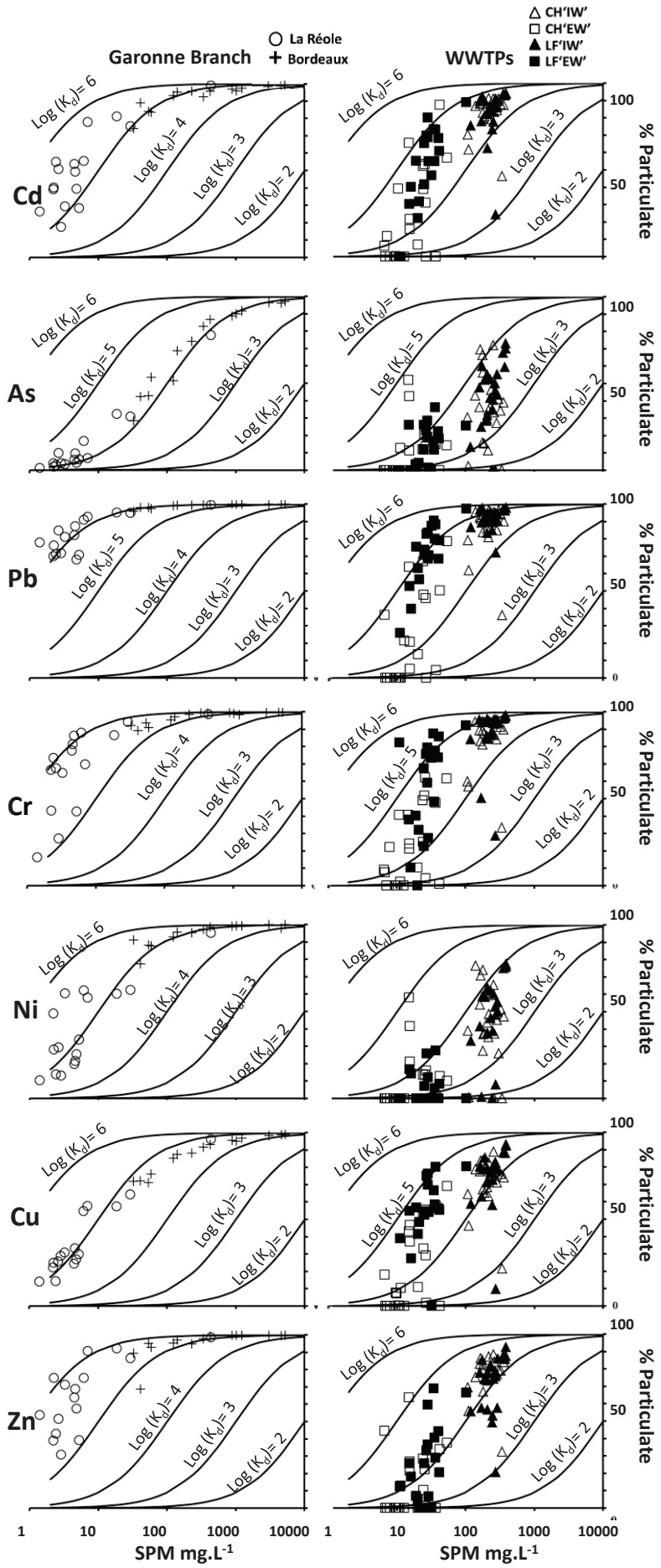


Figure 5-3: *Percent of metal and metalloid bond to particles as a function of SPM concentrations (mg.L^{-1}) for different Log K_d values varying from 2 to 6 for the two treatment plants Louis Fargue (black symbols) and Clos de Hilde (white symbols) influent (IW) denoted by triangles, and effluent water (EW) denoted by squares, as well as Bordeaux (plus symbol) and La Réole (circle) sampling sites.*

Table 5-3: *Mean and standard deviation of K_d values at La Réole (2011) and Bordeaux (2008) sampling sites for Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn.*

Metal	La Réole		Bordeaux	
	Mean	Standard Deviation	Mean	Standard Deviation
Cd	2.4×10^5	$\pm 1.3 \times 10^3$	6.8×10^4	$\pm 5.0 \times 10^4$
As	1.6×10^4	$\pm 9.5 \times 10^3$	1.1×10^4	$\pm 4.2 \times 10^3$
Pb	1.2×10^6	$\pm 5.8 \times 10^5$	1.2×10^6	$\pm 6.4 \times 10^5$
Ni	1.4×10^5	$\pm 1.3 \times 10^4$	1.3×10^5	$\pm 6.1 \times 10^4$
Cr	6.1×10^5	$\pm 4.0 \times 10^5$	1.9×10^5	$\pm 1.0 \times 10^5$,
Cu	1.1×10^5	$\pm 4.5 \times 10^4$	3.7×10^4	$\pm 1.8 \times 10^4$
Zn	5.2×10^5	$\pm 3.9 \times 10^5$	1.9×10^5	$\pm 1.2 \times 10^5$

However, previous work has shown that different and variable As K_d values at the two major entries of the fluvial Gironde Estuary, i.e. the Garonne and Dordogne Branches, converge to one stable K_d value, controlled by the sheer mass of particles in the MTZ (Masson et al., 2009). Occasional measurements of AsIII/AsV speciation (Hydride Generation Flow Injection AAS) in the water column of the fluvial Gironde Estuary in 2008 (Bordeaux site, unpublished data) during low discharge with pronounced hypoxia (O_2 saturation ~30 %) in the water column (as is typical with increasing frequency in late summer) have shown that As^v (arsenate) is still the prevailing form (>75 %) in the water column. However, As reduction to its trivalent form may occur in areas where well-developed Soft Mud layers induce early diagenetic redox reaction sequences including Mn reduction at the bottom of the water column (Sohrin et al., 1997; Robert et al., 2004; Audry et al., 2006). Cd, Cu and Zn K_d levels tend towards values of up to one order of magnitude lower in the MTZ (Table 5-3). This is, at least partly, due to their estuarine reactivity, i.e. their transfer from the particulate to the dissolved phase occurring in different estuarine geochemical gradients. In fact, particle transport in the Garonne Branch during low discharge goes along with intense Cu dissolution due to organic matter degradation in the turbidity gradient (Masson et al., 2011b; Petit et al., 2013). Cd and, to a lesser extent, Zn show additive behavior in the estuarine salinity gradient due to chloro-complexation, resulting in Cd- and Zn-depleted particles in the MTZ (Boyle et al., 1974; Dabrin et al., 2009). Desorption experiments simulating particle behavior in estuarine salinity gradients have shown that in the Gironde Estuary residual particulate Cd concentrations in the MTZ represent only 10 to 20 % of the initial freshwater levels (unpublished data). Thus, long particle residence times in the Gironde Estuary and upstream migration of the Cd- and Zn-depleted MTZ during low discharge explain the observed shift in log K_d. Given that urban wastewater dissolved trace element concentrations are high enough

to theoretically increase the respective concentrations in the Garonne Branch (see above), and log K_d in treated wastewater is generally lower by 0.5-2 units (Figure 5-3; right column), wastewater inputs could possibly induce the installation of new equilibria, although there is no visible effect on K_d at the log scale. The sheer mass of SPM in the MTZ, with a potentially very high number of sorption sites probably limits and/or masks potential changes in K_d. In contrast to the other metals studied, Cr K_d was clearly lower at Bordeaux ($1.9 \times 10^5 \pm 1.0 \times 10^5$, Table 3) than at the La Réole site ($6.1 \times 10^5 \pm 4.0 \times 10^5$; Table 5-3), despite much higher SPM concentrations. This was attributed to either a high colloidal (filter-passing) Cr fraction or to efficient Cr binding to dissolved organic complexants which may outcompete the expected high particle affinity of dissolved CrIII, the presumed dominant Cr oxidation state (Whalley et al., 1999; Comber and Gardner, 2003).

There is a clear general shift in log K_d between untreated and treated wastewater for most of the elements studied (Figure 5-3; right column). No clear differences in K_d occurred between dry and wet conditions (data not shown). Lower log K_d values in treated wastewater were attributed to the treatment process which (i) predominantly eliminates particulate metals by decantation (see below discussion on purification efficiency), (ii) favors chloro-complexation of metals due to addition of $FeCl_3$ as a coagulant and (iii) breaks down non-decanted particulate organic matter during the biological treatment, causing high filter-passing colloidal loads. Low log K_d values are typical in samples with high quantities of colloidal Cd, Cr, Pb, Cu, Zn, Ni, and As (Shafer et al., 2004). Given that K_d values in untreated wastewater are closer to those in the Garonne Branch compared to treated wastewater K_d, the release of untreated wastewater (by-pass in the WWTP) is expected to have less influence on trace element partitioning in the fluvial estuary, despite higher dissolved and particulate element loads.

Metal behavior in wastewater discharge is not conservative during mixing with receiving waters (Bubb and Lester, 1991; 1996; Buzier et al., 2006). The log K_d values of samples collected at the Bordeaux site near the WWTP outfall, i.e. in the zone where wastewater mixes with estuarine water, were stable with a wide range of SPM concentrations (from 30 to 5200 $mg.L^{-1}$, Figure 5-3; left column). This suggests that the relatively high dissolved metal loads in wastewater inputs rapidly equilibrate with available MTZ particles (Sholkovitz et al., 1976), implying efficient adsorption on high complexation site particles. Such equilibration processes may contribute to changes in the order of element abundance in both the dissolved and the particulate phase, as observed between the La Réole and the Bordeaux sites (see

above, Table 5-3). The relatively stable Kd in the MTZ is in contrast with the La Réole site (Table 5-3), where dissolved and particulate trace element concentrations and the resulting partitioning are variable and controlled by different parameters, including variations in (i) sources, (ii) the relatively low SPM concentration and (iii) particle nature, especially during low freshwater discharge, i.e. during algal blooms (e.g. Schäfer et al., 2002; Audry et al., 2004b; Petit et al., 2013).

Accordingly, during low discharge the large pool of SPM in the fluvial estuary around Bordeaux acts as a main control on trace element partitioning, efficiently buffering K_d and limiting the potential increase in dissolved trace elements, i.e. their potentially most bioavailable form. During intermediate to high freshwater discharge, the MTZ, hosting these sorption processes, will move downstream in the estuary, but increased dilution and reduced residence times of wastewater in the fluvial estuary will also reduce the potential impact on water quality in the Garonne Branch.

The major part of urban metals released into the Gironde Estuary will probably reach the coastal zone, including vulnerable areas of high economic importance, such as the Marennes Oléron Bay (intense oyster farming; Strady et al., 2011a). However, particulate contaminants from wastewater outfalls can accumulate in sediments increasing long-term budgets before being diagenetically or mechanically remobilized during future floods, dredging efforts and/or the erosion of surface sediments long after inputs are reduced or stopped altogether (Rivera-Duarte and Flegal, 1997; Foxgrover et al., 2004). On their way from the continent to the ocean, labile metals including those adsorbed from wastewater can be released from particles due to changes in physicochemical conditions (e.g. pH, salinity, SPM concentration, redox conditions), especially in estuaries and other coastal areas, where metal mobilization is a major process (e.g. Audry et al., 2007). The resulting estuarine dissolved trace element levels may strongly contaminate aquatic organisms, including ecologically and economically relevant species, e.g. oysters. In fact, extremely high Cd accumulation in wild-growing oysters from different sites in the Gironde Estuary clearly reflect the respective dissolved metal concentrations in the salinity gradient (Lanceleur et al., 2011b). Phytoplankton also plays a key role in water column distribution of trace metals such as transporting downward and re-mineralization at depth (Martin et al., 1983; Tappin et al., 2010), as well as in trace element transport along the coast (e.g. Strady et al., 2011b). In addition, the direct assimilation by zooplankton and/or detritus-feeders of particulate organic matter discharged from WWTPs, as shown by Bãnaru et al. (2014), could be a direct pathway of particulate

pollutants to the food web. In the case of the Gironde Estuary, permanent high turbidity covering most of the upper and central estuary restricts primary production to the fluvial and marine poles of the estuary (Irigoien and Castel, 1997; Castelle et al., 2009), which in turn shows a relatively simple food web (Sautour et al., 2006). Labile particulate organic matter from WWTP is not likely to reach the coastal ocean due to (i) long particle residence times in the upper/central estuary and (ii) very intense OM degradation in the MTZ (Etcheber et al., 2007; Lanoux et al., 2013), associated metals being released to the water column and redistributed between dissolved and particulate carrier phases. After transport to the estuary mouth additional transformation, including metal transfer to phytoplankton and, subsequently, to bivalves is likely (Strady et al., 2011b). However, at the present time, little is known about the direct or indirect bioaccumulation of trace metals from phytoplankton and/or zooplankton in contaminated coastal systems and future studies in this area are needed.

4.3. Trace metal and As removal during wastewater treatment

The removal efficiency of persistent contaminants such as metals depends on treatment facilities, procedures and WWTP management and is crucial to water quality in the receiving water bodies. In the two major WWTPs of the CUB, total metal removal efficiencies were >60 % for Zn, Cu, Cd, Cr, and Pb. Lowest total removal was observed in both treatment plants for As and Ni (Figure 5-4A). Removal of particulate metals in both WWTPs was >80 % for most metals, consistent with previous studies in other urban systems (Olivier and Cosgrove, 1974; Buzier et al., 2006). The data suggest that the suspended solids removal through the decantation process was the most efficient step accounting for particulate metal removal rates of ~81 (Cu) to 94 % (Pb and Cr) in WWTP 'LF'and for ~76 (As) to 98 % (Zn) in WWTP 'CH' (Figure 5-4B).

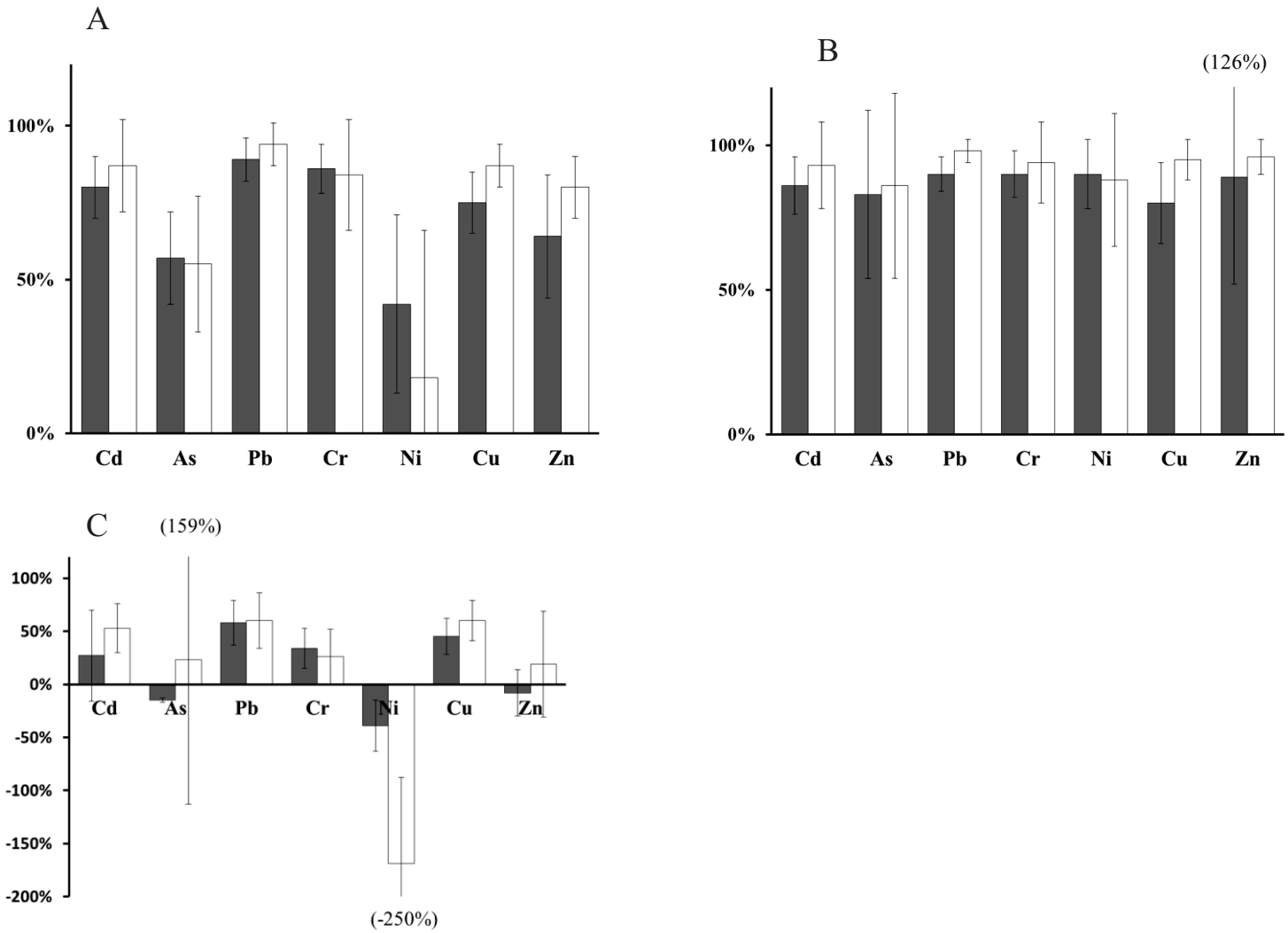


Figure 5-4: *Percent metal and metalloid removal of Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn from the (A) total, (B) particulate, and (C) dissolved fractions of two major wastewater treatment plants Louis Fargue (WWTP 'LF') and Clos de Hilde (WWTP 'CH') discharging into the Gironde Estuary.*

Metal removal from the dissolved fraction reached maximum values of around 60 % (Pb) in both WWTPs with similar values for Pb, Cu and Cd for WWTP 'CH' (Figure 5-4C). In contrast, the addition of dissolved Zn (~8 %) and Ni (~39 % to 169 %) occurred in both treatment plants, suggesting metal release from particles during the biological treatment and/or decantation process related to the formation of anionic complexes after the addition of $FeCl_3$ as a coagulation agent. Similar addition of dissolved Zn and Ni has previously been reported for other WWTP (Nielsen and Hrudley, 1983; Shafer et al., 1998; Buzier et al., 2006; 2011). No clear difference in overall total, particulate or dissolved fraction metal removal between wet and dry periods occurred in either treatment plant. This suggests that despite greater throughput of metals in the WWTP 'LF', the overall metal removal rate did not change much when part of the decanted wastewater was directly released into the Garonne Branch without passing through the biological treatment. Accordingly, the biological treatment step does not modify total metal throughput, i.e. does not contribute to metal removal rate. Therefore, further improvement of treatment efficiency needs either more efficient flocculation/decantation procedures or additional applications of devices capable of retaining dissolved metals (e.g. ion exchange resins, adsorbents etc.).

4.4. Trace metal and As fluxes into the Garonne Branch: wastewater effluents versus river transport

Both influent and effluent water generally displayed higher metal fluxes at WWTP 'LF' than at WWTP 'CH' for both dry and rainy weather conditions; although they had similar discharges during the dry periods (Figure 5-5A and 5-5B). During these dry periods, i.e. in the absence of rainwater runoff, the difference between the two WWTPs influent metal flux was attributed to the contrasted origins of the wastewater assuming higher metal concentrations in urban/industrial wastewater compared to suburban wastewater.

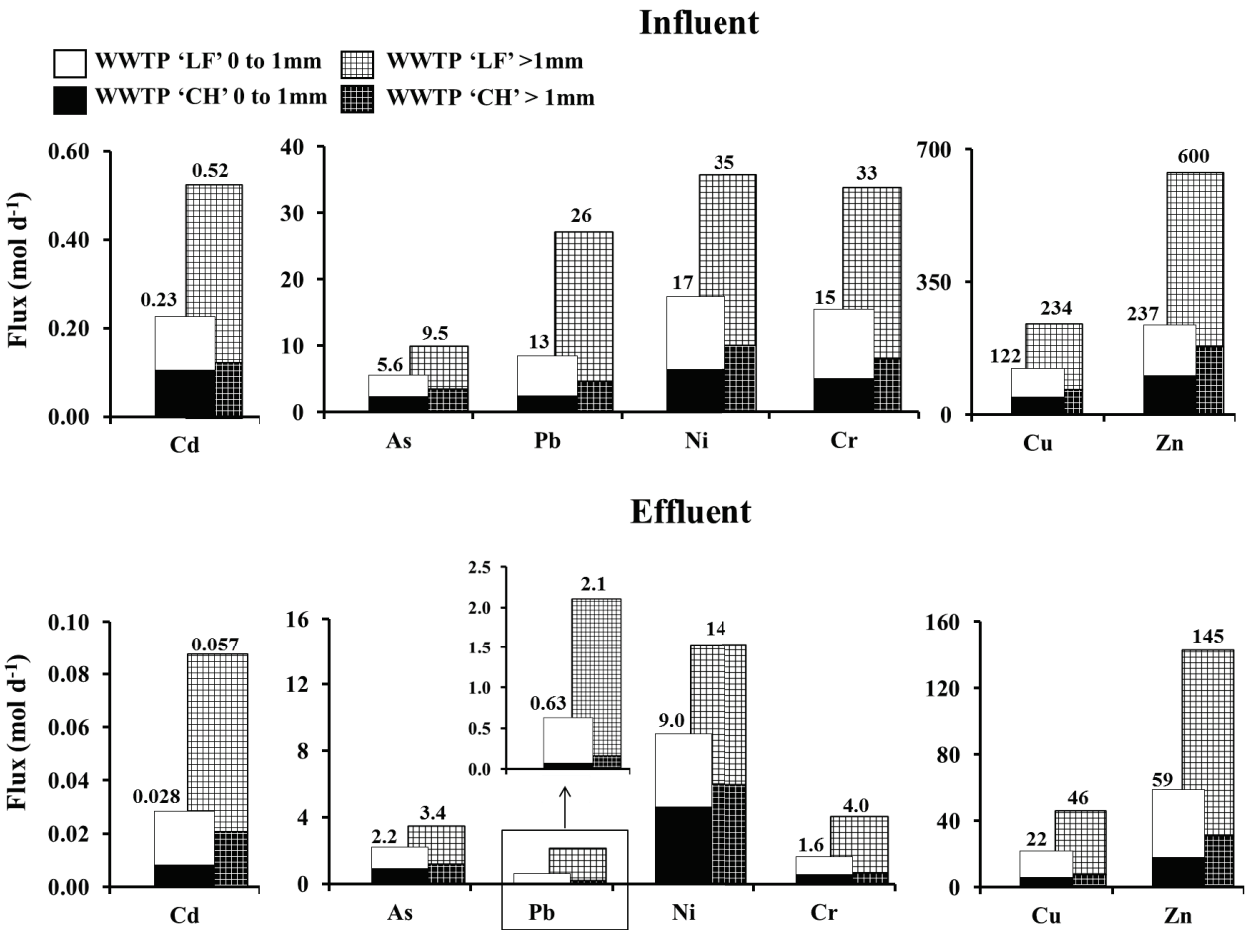


Figure 5-5: *Daily metal and metalloid flux of Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn (mol d^{-1}) during a three week observation period in influent (A) and effluent (B) water of the two treatment plants Louis Fargue (WWTP 'LF') and Clos de Hilde (WWTP 'CH') during dry periods (0 to 1 mm precipitation) and wet periods (greater than 1 mm of precipitation).*

During wet periods, wastewater fluxes entering the WWTPs increased by up to 150 % for WWTP 'LF' and 60 % for WWTP 'CH'. The related total metal fluxes increased by 70 % (As) to 200 % (Pb; Figure 5-5A). For all metals, incoming fluxes were clearly greater for WWTP 'LF' than for WWTP 'CH', i.e. up to ~10 times higher for Cd and ~5 times higher for Pb (Figure 5-5A). This difference was partially attributed to WWTP 'LF' containing up to 60 % of rainwater runoff compared to only < 20 % at WWTP 'CH'.

The studied trace element total fluxes released into the Garonne Branch by the WWTPs are dominated by the particulate phase for Cd, Cr, Pb, and Cu and by the dissolved phase for As, Ni, and Zn (Figure 5-3; right column and Figure 5-6). If residence times increase, these metal inputs will accumulate in the fluvial estuary, especially during extreme low discharge situations as increasingly often observed in summer (Lanceleur et al., 2012). Given that the potential impact of urban wastewater from the CUB on the water quality in the Garonne Branch are likely at maximum during low discharge periods (see above), we have compared wastewater metal fluxes to minimum river-borne fluxes entering the Garonne Branch at the La Réole site, representative of low discharge periods. Both dissolved and particulate Cd, As, Cr, and Ni fluxes transported by the Garonne River were clearly greater than the sum of the respective fluxes emitted by the two WWTPs (Figure 5-6 and Table 5-4).

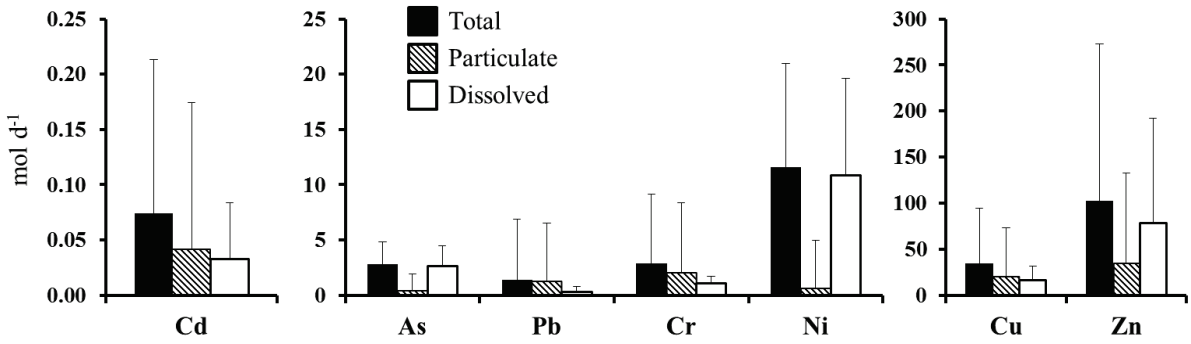


Figure 5-6: *Average daily effluent metal and metalloid flux (total, dissolved, and particulate, mol.d^{-1}) for Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn from the two wastewater treatment plants during the three week sampling periods (maximum values denoted by capped error bar).*

Table 5-4: *Minimum flux values in mol.d^{-1} (kg.d^{-1}) at the La Réole site in 2011 for total Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn ($_T$ = total, $_P$ = particulate and $_D$ = dissolved) with respective river discharge (m^3.s^{-1}) and the month measured.*

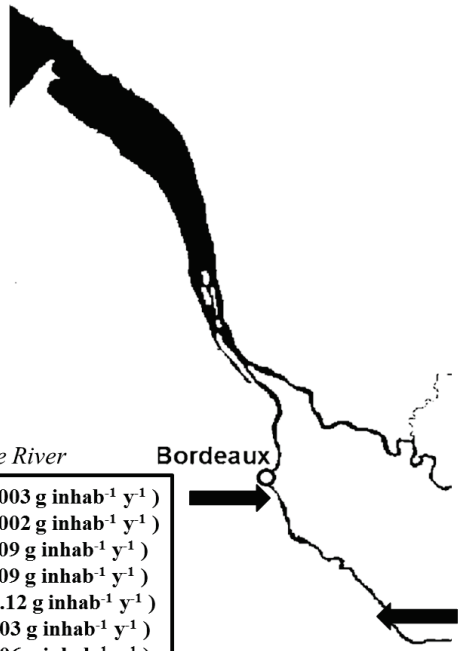
Metal	Min (mol.d^{-1})	Month	Discharge
Cd_T	1.2	July	88
Cd_P	0.06	August	106
Cd_D	0.6	July	88
As_T	210	July	82
As_P	0.7	August	106
As_D	200	July	81
Pb_T	4.1	August	106
Pb_P	0.9	August	106
Pb_D	2.3	August	78
Cr_T	31	July	95
Cr_P	5.2	October	96
Cr_D	10	July	96
Ni_T	48	October	96
Ni_P	3.1	October	96
Ni_D	37	August	78
Cu_T	93	August	96
Cu_P	3.1	August	106
Cu_D	83	August	94
Zn_T	159	October	96
Zn_P	31	August	106
Zn_D	101	October	94

Data for discharge provided by Banque-HYDRO (HYDRO, 2011).

Average particulate Cu and Zn fluxes exceeded the minimum values at the La Réole site during low river discharge (Figure 5-6 and Table 5-4). Furthermore, average total and particulate Zn, maximum total Pb and Cu were similar in magnitude to the respective minimum fluxes at La Réole. During a local intense summer rainstorm, maximum total and particulate Zn, particulate and dissolved Pb, and particulate Cu fluxes, were even greater than the respective fluxes at the La Réole site (2nd of August, 2011; Figure 5-6 and Table 5-4).

The flow-weighted average daily metal fluxes in effluent from both WWTPs were extrapolated to estimate fluxes released by the other five small WWTPs in the CUB that treat an additional 30 % of total wastewater rejected into the Garonne Branch. The resulting total urban wastewater metal/metalloid fluxes released into the Garonne Branch suggest that, during low river discharge, the WWTPs contribute approximately 2 % (As), 5 % (Cd), 10 % (Cr), 27 % (Pb), 24 % (Ni), 30 % (Cu), and as much as 43 % (Zn) to the total metal fluxes into the Garonne Branch (Figure 5-7).

The sum of wastewater discharged into the Garonne Branch is ~3-4 $m^3.s^{-1}$, which corresponds to up to 5 % of the freshwater discharge of the Garonne River during low discharge periods. The resulting ~25 to 30-fold dilution is clearly higher than those reported for the Marseille treated wastewater discharge into the receiving coastal rivers during low discharge (~2-fold; Oursel et al., 2013) or for the Lopan and Udy Rivers (Ukraine), where urban and industrial wastewater discharge is estimated at 3 times the river base flow (Vystavna et al., 2012). However, the dilution of the Bordeaux wastewater released into the Garonne Branch is still much lower than that of the Montreal wastewater released into the St. Lawrence River, where municipal metal inputs contribute measurably to the river's metal budget and for which clear effects on aquatic organisms occurred due to insufficient dilution of urban contaminants within the first 5 km from the discharge point (e.g. Gagné et al., 2002; Gobeil et al., 2005). This suggests that the observed metal release in Bordeaux wastewater (this study) may be critical to aquatic organisms living in the fluvial estuary. The long residence times of water and particles in the fluvial reaches of the macrotidal Gironde Estuary during low discharge may amplify potential effects, in particular for contaminants undergoing physico-chemical changes which increase their bioavailability.



WWTPs Bordeaux Urban Agglomeration, *Garonne River*

FCd_T: 0.1 mol d^{-1} (7.6 g d^{-1})	$2.5x10^{-5}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.003 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCd_D: 0.04 mol d^{-1} (4 g d^{-1})	$1.3x10^{-5}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.002 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FAs_T: 3.4 mol d^{-1} (258 g d^{-1})	$1.3x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.09 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FAs_D: 3.4 mol d^{-1} (253 g d^{-1})	$1.3x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.09 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FPb_T: 1.5 mol d^{-1} (319 g d^{-1})	$5.6 x10^{-4}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.12 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FPb_D: 0.4 mol d^{-1} (84 g d^{-1})	$1.5x10^{-4}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.03 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCr_T: 3.3 mol d^{-1} (172 g d^{-1})	$1.2x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.06 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCr_D: 1.4 mol d^{-1} (74 g d^{-1})	$5.1x10^{-4}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.03 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FNi_T: 15 mol d^{-1} (858 g d^{-1})	$5.3x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.32 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FNi_D: 14 mol d^{-1} (823 g d^{-1})	$5.1x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.30 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCu_T: 40 mol d^{-1} (2533 g d^{-1})	$1.5x10^{-2}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.92 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCu_D: 20 mol d^{-1} (1271 g d^{-1})	$7.2x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.46 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FZn_T: 121 mol d^{-1} (7925 g d^{-1})	$4.4x10^{-2}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (2.9 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FZn_D: 100 mol d^{-1} (6534 g d^{-1})	$3.6x10^{-2}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (2.4 g $inhab^{-1}$ y^{-1})

Minimum La Réole, *Garonne River*

FCd_T: 1.2 mol d^{-1} (140 g d^{-1})	$1.0x10^{-4}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.01 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCd_D: 0.6 mol d^{-1} (70 g d^{-1})	$5.2x10^{-5}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.006 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FAs_T: 210 mol d^{-1} (15,700 g d^{-1})	$1.7x10^{-2}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (1.3 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FAs_D: 200 mol d^{-1} (15,000 g d^{-1})	$1.7x10^{-2}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (1.2 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FPb_T: 4.1 mol d^{-1} (840 g d^{-1})	$3.4x10^{-4}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.069 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FPb_D: 2.3 mol d^{-1} (480 g d^{-1})	$1.9x10^{-4}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.04 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCr_T: 31 mol d^{-1} (1600 g d^{-1})	$2.6 x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.13 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCr_D: 10 mol d^{-1} (530 g d^{-1})	$8.5x10^{-4}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.04 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FNi_T: 48 mol d^{-1} (2800 g d^{-1})	$3.9x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.23 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FNi_D: 37 mol d^{-1} (2200 g d^{-1})	$3.1x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.18 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCu_T: 93 mol d^{-1} (5900 g d^{-1})	$7.7x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.49 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FCu_D 83 mol d^{-1} (5300 g d^{-1})	$6.9x10^{-3}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.44 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FZn_T: 159 mol d^{-1} (10,400 g d^{-1})	$1.3x10^{-2}$ mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.86 g $inhab^{-1}$ y^{-1})
FZn_D: 101 mol d^{-1} (6600 g d^{-1})	$8.4x10^{-3}$mol $inhab^{-1}$ y^{-1} (0.55 g $inhab^{-1}$ y^{-1})

Figure 5-7: *Daily weighted averaged (mol.d^{-1}; g.d^{-1}) and normalized (mol.$inhab^{-1}$.y^{-1}; g.$inhab^{-1}$.y^{-1}) metal and metalloid flux for Cd, As, Cr, Ni, Pb, Cu, and Zn released by all wastewater treatment plants of the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB) into the Gironde Estuary compared to the minimum daily (mol.d^{-1}; g.d^{-1}) and normalized (mol.$inhab^{-1}$.y^{-1}; g.$inhab^{-1}$.y^{-1}) fluxes at the La Réole site.*

These findings clearly suggest that during low discharge periods, urban metal inputs may not only locally modify the respective concentrations in the Garonne Branch, but also change the metal budgets of the fluvial Gironde Estuary, especially after summer rainstorms. Specific annual metal fluxes per inhabitant ($mol.inhab^{-1}.y^{-1}$) were calculated because they allow a comparison between different urban systems. Buzier et al. (2006) reported specific fluxes entering the Seine River from WWTP 'Seine Aval' for Cr, Cu, and Ni of 4.6×10^{-2}, 1.6×10^{-2}, and 1.5×10^{-2} $mol.inhab^{-1}.y^{-1}$, respectively. This is respectively 4 and 3 times higher for Cr and Ni than the estimated average of the 6 WWTPs of the CUB (1.2×10^{-3}, 1.5×10^{-2} and 5.3×10^{-3} $mol.inhab^{-1}.y^{-1}$ for Cr, Cu, and Ni; Figure 5-7) with similar Cu fluxes. Given that influent metal concentrations were relatively similar in both systems (Section 4.1), these strong differences in specific fluxes for Cr and Ni clearly suggest the importance of population and industrial density/profiles in different watersheds on the metal release through wastewater effluent and potential impacts on the receiving estuarine environment. Accordingly, there is a need to continue and intensify monitoring of contaminant release from urban systems, especially for estuarine/coastal systems where monitoring is less developed than for freshwater systems.

Conclusions and perspectives

The present study documents and highlights the importance of urban wastewater metal inputs for the concentrations and budgets of the fluvial Gironde Estuary (Garonne Branch). The highest overall metal fluxes into the treatment plants and into the Garonne Branch occurred during rain events with fluxes increasing by 70 % to 200 %, depending on the element. The relative contribution of urban metal inputs into the Garonne Branch is at maximum during low discharge periods. If such impact is significant in this major European estuary, it is probably even more important in other systems with similar population density, but having lower dilution (wastewater/receiving water) factors. There is a general need for data on metal inputs from urban agglomerations into coastal aquatic systems, especially with respect to (i) the large differences in specific fluxes observed for different cities, (ii) the wide range of potentially problematic metals for which no information exists and (iii) the wide range of possible scenarios of metal fate. Future work should account for the variable proportions between urban systems and receiving water bodies (dilution factors etc.) and specific functioning of different coastal systems (e.g. tidal amplitude, SPM concentrations,

residence times, etc.). Systematic coupling of urban and estuarine/coastal biogeochemistry is a prerequisite to a better understanding of the multiple interactions between urban and fluvial-estuarine systems and a crucial step for sustainable management of the coastal resources facing increasing population pressure.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Dr. H. Etcheber, A. Lanoux, Y. Aminot, D. Marliac, E. Cottin, S. Pelloux and C. Deycard for sampling, analytical support, and field assistance. This study was financially supported by 'Suez-Lyonnaise des Eaux', CUB (Communauté Urbaine de Bordeaux), Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG), La Région Aquitaine, FEDER (Fonds Européen de Développement Régional), and the Agence Nationale de la Recherche (ANR-07-VULN-03). The support of Kathleen D. Fleming and Jessica J. Auck with English editing is also greatly acknowledged.

II. Louis Fargue 2013 vs. 2011: An evaluation of changes in time and treatment

1. Discharge, SPM, and precipitation

During the three-week sampling campaign in 2013, the influent (IW) and effluent (EW) discharge ranged from ~74 000 $m^3.d^{-1}$ to 138 000 $m^3.d^{-1}$ (Figure 5-8A) during the three week 2013 sampling period. This discharge was ~20 to 22 % higher than IW and EW discharge at the Louis Fargue treatment plant in 2011 (before renovation). Dry period IW and EW discharge in 2013 remained relatively stable at ~85 000 $m^3.d^{-1}$, whereas rain events increased IW and EW discharge by ~30 % (average rain event discharge of ~121 000; Figure 5-8A).

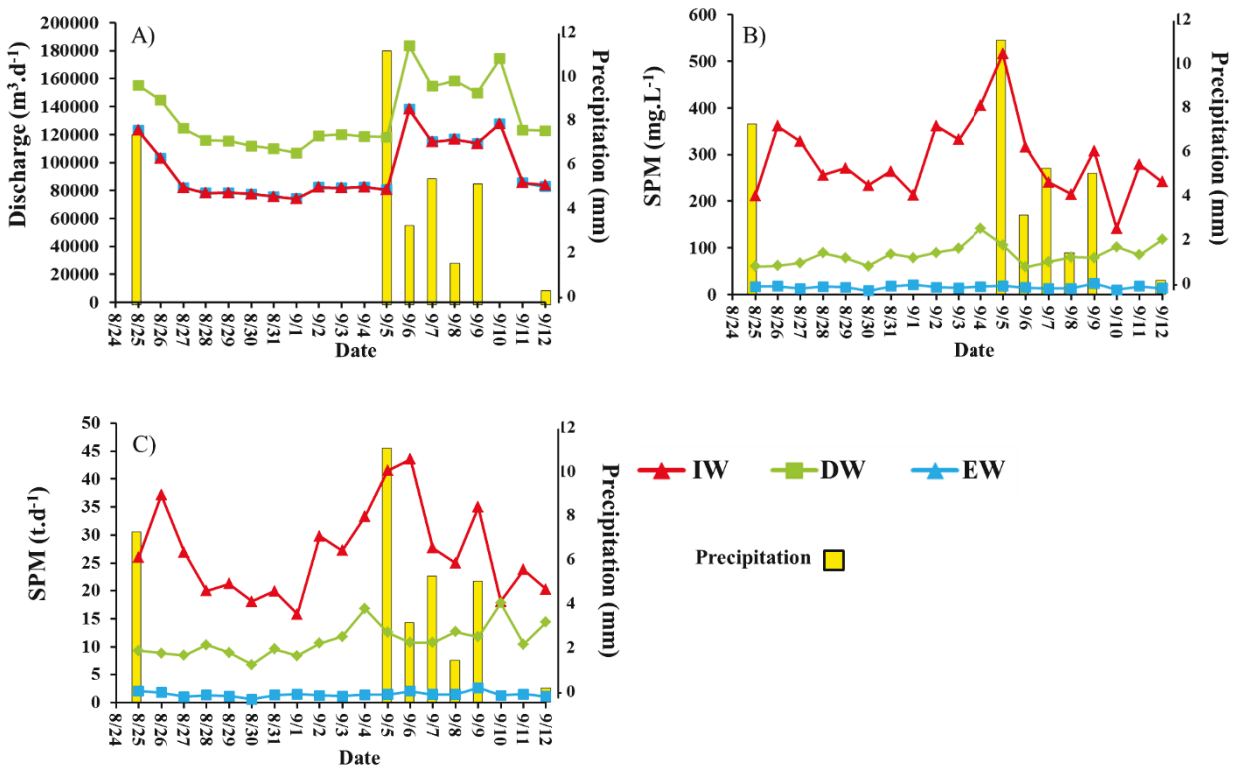


Figure 5-8: *Wastewater (A) Discharge, (B) SPM concentrations, and (C) SPM fluxes as a function of precipitation (mm) during the three week sampling period at Louis Fargue after renovations (2013).*

During this sampling period, the amount of wastewater entering the treatment plant did not exceed the volume of the treatment basin, therefore the discharge of IW and EW were the same. Furthermore, due to the site renovations, wastewater entering the treatment plant is almost always completely treated. Excess water from sediment decantation and sludge centrifugation is then reintroduced to the system before the decantation basin. This explains why the discharge volume in the Decanted Water (DW: min ~107 000 $m^3.d^{-1}$, max ~183 000 $m^3.d^{-1}$) is continually higher than the IW and EW discharge (Figure 5-8A). This water accounts for ~30 % (on average) of treated water which is ~25 % more than for the Louis Fargue 2011 system due to the larger volume treated in the additional biological filtration basins. This recycled discharge has already undergone many or all treatment processes therefore although the DW discharge volume increases, the SPM concentrations are not assumed to increase but rather decrease due to dilution.

Daily SPM concentrations were ~102 to 516 $mg.L^{-1}$ for IW, ~59 to 142 $mg.L^{-1}$ for DW, and ~8.1 to 24 $mg.L^{-1}$ for EW, respectively (Figure 5-8B). Daily SPM fluxes were ~16 to 45 $t.d^{-1}$ for IW ~6.8 and 18 $t.d^{-1}$ for DW, and ~0.6 to 2.7 $t.d^{-1}$ for EW, respectively (Figure 5-8B). Increases in IW SPM occurred during several dry day sampling events (e.g. August 26, Sept 5 and 11) before and after the rain events. Dry day peaks in IW SPM are possibly the result of local rain events that occur in other parts of the watershed, increasing a buildup of SPM moving along the pipelines without affecting drastically the overall discharge. However, IW wastewater sources can vary drastically from one day to the next (Leitão et al., 2006). Therefore, it is highly possible that some dry day sources of SPM come from sources that are highly charged in particulate matter and therefore do not increase IW volume.

For example, during the rain event of September 6th, 2013, the discharge notably increased by over 20 000 $m^3.d^{-1}$, i.e. 20 %. However an increase in SPM concentrations occurred one day earlier. This can be explained by the fact that a rain event that took place a day earlier in Merignac, a suburb of Bordeaux in the west part of the CUB whose wastewater is treated by Louis Fargue (Figure 5-8B). Therefore the rainstorms in Merignac carried excess SPM without increasing significantly the water discharge into Louis Fargue. Once the rain event of September 6th occurred in Bordeaux, the discharge entering the treatment plant increased and the corresponding SPM load also increased producing a maximum flux of ~45 $t.d^{-1}$ during the three week observation period (Figure 5-8C). As shown in previous chapters, the difference between the SPM fluxes in DW compared to EW demonstrates that the removal of SPM

occurs primarily due to the decantation process, which was up to 37 % more efficient after site renovations (Figure 5-8C). Total SPM removal was up to 97 % with the biological filtration accounting for 12 to 65 % which clearly shows that decantation and/or particle degradation continues during biological filtration treatment (Figure 5-8C). This increase in SPM removal efficiency will be discussed in further sections of this chapter when looking at changes in OC and element removal.

2. *Trace element concentrations in wastewater at Louis Fargue in 2013*

Renovated Louis Fargue (2013 sampling) mean total, particulate and dissolved Cd, As, Ag, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn, and particulate Hg concentrations (with standard deviations) in IW, DW, and EW are presented in Table 5-5, Figure 5-9A, 9B and 9C. Average total IW, DW, and EW trace element concentrations in order of abundance were Zn > Cu > Pb ≥ Cr ≥ Ni ≥ As > Ag > Cd (Table 5-5 and Figure 5-9C).

Table 5-5: *Average total, dissolved, and particulate trace element concentrations in IW, DW, and EW measured at Louis Fargue in 2013.*

	Total			Dissolved			Particulate		
	($\mu g.L^{-1}$)						($mg.kg^{-1}$)		
Trace Element	**IW**	**DW**	**EW**	**IW**	**DW**	**EW**	**IW**	**DW**	**EW**
Hg	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.6
Cd	0.2	0.06	0.02	0.02	0.02	0.01	0.7	0.5	0.9
Ag	0.8	0.2	0.08	0.06	0.06	0.04	2.6	1.4	2.6
As	4.8	2.4	2.2	1.9	2.1	1.9	10	2.9	24
Ni	7.6	4.0	3.1	3.5	3.2	3.2	14	14	9.4
Cr	11	1.6	0.5	0.4	0.3	0.3	36	13	12
Pb	14	2.3	0.9	0.8	0.9	0.2	47	18	21
Cu	80	24	11	13	9.7	7.2	250	160	260
Zn	160	37	23	29	27	26	480	150	49

Average dissolved IW trace element concentrations in order of abundance were Zn > Cu > Ni > As > Cr > Pb > Ag > Cd (Table 5-5 and Figure 5-9A). Average dissolved DW trace element concentrations in order of abundance were Zn > Cu > Ni (> As > Cr > Pb > Ag > Cd (Table 5-5 and Figure 5-9B). Average dissolved EW trace element concentrations in order of abundance were Zn > Cu > Ni > As > Cr > Pb > Ag > Cd (Table 5-5 and Figure 5-9C).

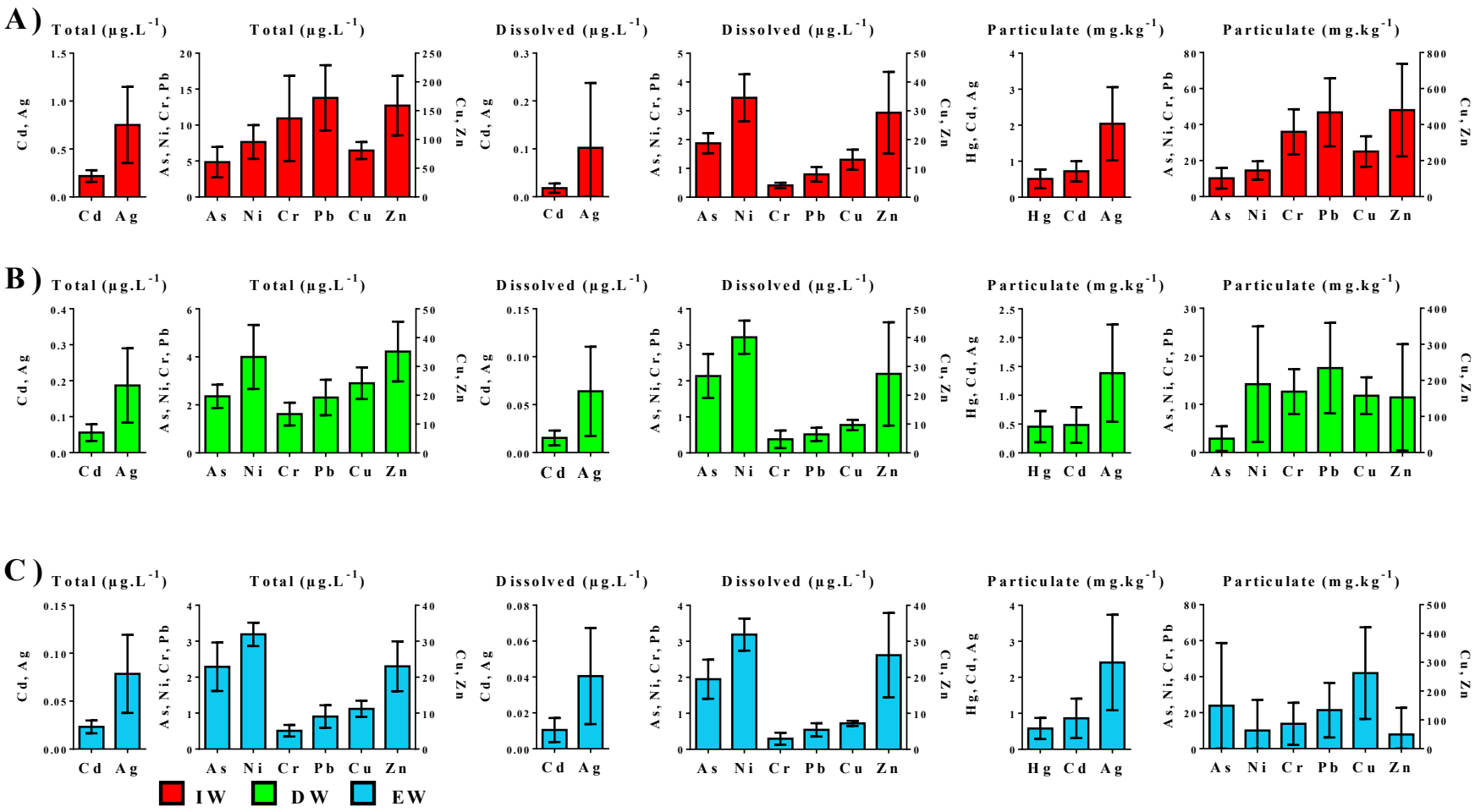


Figure 5-9: *Average total, dissolved, and particulate trace element concentrations in (A) IW water, (B) DW and (C) EW water measured at Louis Fargue in 2013.*

Dissolved EW concentrations were lower than the dissolved IW concentrations for Cu, Pb, Cr, Ag and Cd, but were approximately the same compared to dissolved IW Zn and As and almost 2 times higher than dissolved IW Ni (Figure 5-9A and 9C).

Trace elements in the truly dissolved phase are operationally defined in this study as those passing through a 0.02 µm. Colloidal trace elements in the case of this study are considered those which pass through a 0.2 µm, yet are trapped in the 0.02 size fraction (see Chapter 1-I.3; Figure 1-6).

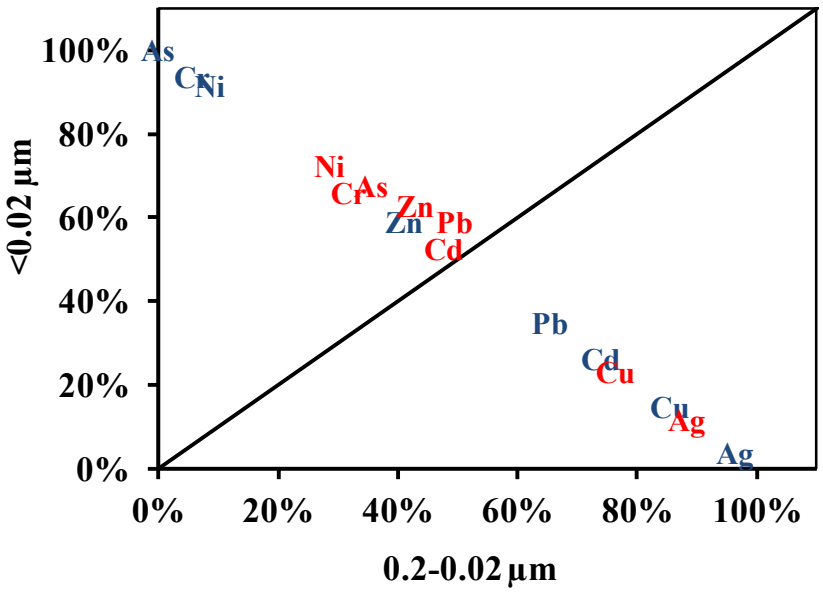


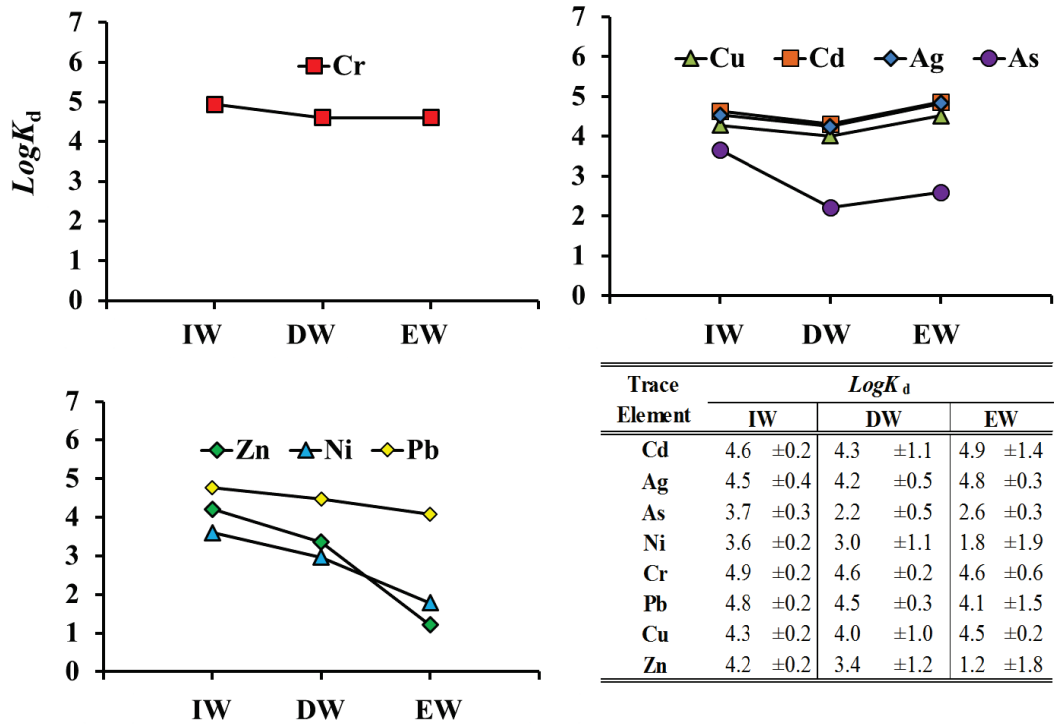
Figure 5-10: *Comparison of trace elements Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn in the true dissolved (<0.2µm) and colloidal fraction (0.2-0.02 µm) of IW (red) and EW (blue) wastewater from Louis Fargue (2013) during dry weather conditions.*

Trace elements Cd, Pb, Zn, As, Cr and Ni were 50 % or higher in the truly dissolved (<0.02 µm) fraction for IW (Figure 5-10), whereas IW Cu (~75 %) and Ag (~85 %) were predominantly associated with the colloidal fraction. After the treatment process, both Cu and Ag stayed primarily associated to the colloidal fraction with an increase of ~10 %. Trace elements Pb and Cd in EW associated to the colloidal fraction increased (~60 to 70 %) for total Pb and Cd (Figure 5-10). Dissolved Zn did not change after the treatment process (Figure 5-10). This supports the idea that an additional source of dissolved Zn possibly contributes Zn to the system with the flocculation agents because Zn has a high affinity for particles as with Pb, Cu, and Ag. Therefore it would be expected that remaining Zn would adhere to colloidal surfaces after decantation processes. Over 85 % of EW trace elements As, Cr and Ni were in the truly dissolved fraction.

Average particulate IW element concentrations in order of abundance were Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > As > Ag > Cd > Hg (Table 5-5 and Figure 5-9A). Average particulate DW element concentrations were Cu > Zn > Pb > Ni > Cr > As > Ag > Cd > Hg (Table 5-5 and Figure 5-9B). The order of abundance for average particulate element concentrations of EW released into the estuary was Cu > Zn > As > Pb > Cr > Ni > Ag > Cd > Hg (Table 5-5 and Figure 5-9B).

Partition coefficients

The K_d model (see part I.4.2) is used to evaluate changes in speciation (i.e. distribution of trace elements between particulate and dissolved forms) during wastewater treatment processes. The distribution of trace metals between the dissolved and particulate phase in IW, DW and EW is shown in Figure 5-11.



Trace Element	LogKd IW		LogKd DW		LogKd EW	
Cd	4.6	±0.2	4.3	±1.1	4.9	±1.4
Ag	4.5	±0.4	4.2	±0.5	4.8	±0.3
As	3.7	±0.3	2.2	±0.5	2.6	±0.3
Ni	3.6	±0.2	3.0	±1.1	1.8	±1.9
Cr	4.9	±0.2	4.6	±0.2	4.6	±0.6
Pb	4.8	±0.2	4.5	±0.3	4.1	±1.5
Cu	4.3	±0.2	4.0	±1.0	4.5	±0.2
Zn	4.2	±0.2	3.4	±1.2	1.2	±1.8

Figure 5-11: *Comparison of LogKd of trace elements Cr, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn of IW, DW, and EW wastewater from Louis Fargue after renovations (2013).*

Very little change in Log K_d was observed for Cr (~5), whereas an increase in dissolved Pb is observed throughout the treatment process going along with a decrease in log K_d values (Figure 5-11) of IW and EW from 5 to 4. A slight reduction in log K_d for Cu, Cd, Ag, and to a greater extent As, occurred after the decantation process. However, increased again after the biological filtrations process. Dissolved is not the major phase for Cu, Cd, and

Ag in the WWTP process, yet, dissolved species temporal evolutions are very similar to total Cu, Cd, and Ag and SPM concentrations, suggesting that organic-rich colloids may be highly abundant (see below, section 4) and important for the molecular speciation of these elements in influent wastewaters. This phenomenon can be attributed to the difference in trace element partitioning after the removal of SPM by the decantation step where less particles with different sorption properties than before decantation (smaller and/or more organic-rich) re-equilibrate with water. The addition of the $FeCl_3$ flocculating agent in the treatment process also probably contribute to increasing log K_d values in wastewater during the decantation process. However, once the majority of decanted particles are removed, remaining particles and colloids are possibly counteracted by flocculation from trace element complexation with chloride, thereby increasing trace element solubility and decreasing log K_d values after the decantation process. Once the wastewater is in the biological filtration treatment, it can be assumed that the biomass will take in the more accessible metal ions found in the dissolved phase, whereas the particulate bound trace elements will remain unchanged. Therefore the log K_d values will again increase as observed in Figure 5-11 for Cu, Cd, and Ag and As. The strong and continual reduction in the log K_d for both Ni and Zn (from ~4 to 1) suggests changes in phase partitioning are not solely the consequence of element partitioning from treatment processes, but perhaps a result of external system inputs of dissolved form Ni and Zn (e.g. impurities of $FeCl_3$).

Dry versus wet weather conditions

Total, dissolved, and particulate Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn and particulate Hg in IW, DW and EW measured during dry and wet weather conditions at the Louis Fargue after (2013) and before (2011) renovations are presented in Table 5-6 and 5-7.

In 2013, the average total IW trace element concentrations at Louis Fargue increased during rain events by ~9, 23 and 31 % for Cr, Pb and Zn, remained the same for Cd, Ni, and Cu, and decreased by ~12 and 22 %, for Ag and As, respectively (Table 5-6 and 5-7). During rain events, average dissolved IW trace elements for 2013 at Louis Fargue increased by ~17 and 14 % for Ni and Zn, respectively, and remained stable for Cd, Ag, As, Cr, Pb and Cu. Average IW particulate trace elements increased during rain events in 2013 by 15, 20 and 29 % for Cr, Pb, and Zn, remained the same for Hg, Cd and Cu, and decreased by 24, 24, and 19 % for Ag, As and Ni (Table 5-6 and 5-7).

Table 5-6: *Total (µg.L^{-1}), dissolved (µg.L^{-1}), and particulate (mg.kg^{-1}) Cd, Ag, As, Ni and particulate (mg.kg^{-1}) Hg concentrations in IW, DW and EW from Louis Fargue 2013 (after renovations), Louis Fargue 2011 (before renovations) during dry (< 1mm precipitation) and wet (> 1mm precipitation) weather conditions.*

Trace Metal	Water Type	Phase	Louis Fargue 2013		Louis Fargue 2011	
			< 1mm	> 1mm	< 1mm	> 1mm
Hg	Influent	Particulate (mg.kg^{-1})	0.5±0.2	0.6±0.3	-	-
	Decanted	Particulate (mg.kg^{-1})	0.4±0.2	0.6±0.3	-	-
	Effluent	Particulate (mg.kg^{-1})	0.6±0.4	0.6±0.2	-	-
Cd	Influent	Total (µg.L^{-1})	0.2±0.05	0.25±0.07	0.2±0.09	0.4±0.2
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.02±0.03	0.02±0.01	0.03±0.02	0.001±0.008
		Particulate (mg.kg^{-1})	0.7±0.3	0.8±0.3	1.1±0.5	1.5±0.7
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	0.06±0.03	0.06±0.02	0.06±0.05	0.4±0.2
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.01±0.01	0.02±0.004	0.02±0.02	0.03±0.004
		Particulate (mg.kg^{-1})	0.5±0.3	0.4±0.3	1.0±1.3	1.0±0.6
	Effluent	Total (µg.L$^{-1)}$	0.02±0.004	0.03±0.007	0.04±0.02	0.07±0.02
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.01±0.02	0.01±0.01	0.03±0.01	0.02±0.004
		Particulate (mg.kg^{-1})	0.1±0.1	0.1±0.1	0.9±0.9	1.1±0.4
Ag	Influent	Total (µg.L^{-1})	0.9±0.5	0.7±0.3	1.2±0.6	1.6±0.67
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.13±0.16	0.06±0.05	0.2±0.1	0.1±0.08
		Particulate (mg.kg^{-1})	2.9±1.6	2.2±0.5	5.3±2.8	5.5±2.4
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	0.2±0.1	0.2±0.08	0.2±0.1	1.6±0.7
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.08±0.05	0.04±0.02	0.07±0.04	0.05±0.03
		Particulate (mg.kg^{-1})	1.6±0.9	1.1±0.7	5.0±4.6	3.2±2.7
	Effluent	Total (µg.L^{-1})	0.09±0.05	0.06±0.1	0.2±0.1	0.2±0.09
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.05±0.03	0.02±0.01	0.05±0.02	0.05±0.03
		Particulate (mg.kg^{-1})	4.7±1.9	2.4±0.4	5.8±5.2	3.7±1.7
As	Influent	Total (µg.L^{-1})	5.1±2.3	4.5±1.9	3.4±1.1	3.8±1.1
		Dissolved (µg.L^{-1})	1.8±0.3	1.9±0.5	1.9±0.3	1.7±0.2
		Particulate (mg.kg^{-1})	11.2±6.4	8.5±4.3	6.7±4.4	6.7±3.6
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	2.5±0.4	2.1±0.05	1.9±0.5	3.8±1.1
		Dissolved (µg.L^{-1})	2.3±0.6	1.9±0.6	1.6±0.2	1.4±0.2
		Particulate (mg.kg^{-1})	2.2±1.3	4.1±2.5	8.4±17.1	7.9±5.3
	Effluent	Total (µg.L^{-1})	2.6±0.6	1.8±0.4	1.4±0.3	1.6±0.1
		Dissolved (µg.L^{-1})	2.1±0.53	1.7±0.5	1.5±0.2	1.3±0.2
		Particulate (mg.kg^{-1})	30.4±41.4	12.7±16.3	6.2±8.5	8.2±3.9
Ni	Influent	Total (µg.L^{-1})	7.7±2.1	7.5±2.7	8.6±2.4	12.1±4.8
		Dissolved (µg.L^{-1})	2.0±0.2	2.4±1.8	2.5±0.5	2.1±0.3
		Particulate (mg.kg^{-1})	15.6±5.3	12.6±4.5	10.6±7.1	15.4±6.8
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	4.0±0.5	3.9±2.2	5.4±1.4	12.1±4.8
		Dissolved (µg.L^{-1})	2.1±0.3	1.8±0.3	4.2±0.6	3.8±0.5
		Particulate (mg.kg^{-1})	7.4±4.8	10.7±18.0	5.6±10.8	11.8±14.8
	Effluent	Total (µg.L^{-1})	3.2±0.3	3.0±0.3	3.8±0.8	4.6±0.7
		Dissolved (µg.L^{-1})	3.4±0.3	2.8±0.4	4.1±0.5	3.5±0.5
		Particulate (mg.kg^{-1})	5.2±9.8	18.5±23.7	5.6±8.7	19.5±20.1

Table 5-7: *Total (µg.L^{-1}), dissolved (µg.L^{-1}), and particulate (mg.kg^{-1}) Cr, Pb, Cu, and Zn concentrations in IW, DW and EW from Louis Fargue 2013 (after renovations) and Louis Fargue 2011 (before renovations) during dry (< 1mm precipitation) and wet (> 1mm precipitation) weather conditions.*

Trace Metal	Water Type	Phase	Louis Fargue 2013		Louis Fargue 2011	
			< 1mm	> 1mm	< 1mm	> 1mm
Cr	Influent	Total (µg.L^{-1})	10.5±4.9	11.6±7.8	7.6±2.8	10.0±5.1
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.4±0.08	0.4±0.1	0.7±0.4	0.5±0.08
		Particulate (mg.kg^{-1})	36.1±13.6	42.7±20.2	30.4±13.5	32.1±13.3
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	1.6±0.5	1.6±0.5	1.6±0.9	10.1±5.3
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.5±0.2	0.2±0.1	0.4±0.2	0.4±0.2
		Particulate (mg.kg^{-1})	12.8±4.0	12.5±6.0	25.8±41.1	23.0±12.1
	Effluent	Total (µg.L$^{-1)}$	0.5±0.1	0.5±0.2	0.8±0.2	1.6±0.7
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.3±0.2	0.4±0.1	0.4±0.1	0.3±0.5
		Particulate (mg.kg^{-1})	8.9±7.1	22.2±13.7	21.0±22.8	33.5±23.4
Pb	Influent	Total (µg.L^{-1})	12.4±4.1	16.0±4.6	9.8±8.5	33.6±25.1
		Dissolved (µg.L^{-1})	1.0±1.0	0.9±0.3	0.8±0.2	1.4±33.4
		Particulate (mg.kg^{-1})	42.7±20.2	53.8±15.2	44.9±49.3	103±59.0
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	2.1±0.6	2.7±0.7	1.9±1.7	33.7±26.3
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.5±0.1	0.5±0.2	0.6±0.3	0.6±0.2
		Particulate (mg.kg^{-1})	15.8±4.9	20.5±14.4	36.4±66.4	53.0±26.6
	Effluent	Total (µg.L^{-1})	0.7±0.1	1.2±0.3	1.3±0.5	3.3±2.4
		Dissolved (µg.L^{-1})	0.6±0.2	0.7±0.3	0.4±0.2	0.5±0.2
		Particulate (mg.kg^{-1})	14.1±14.1	34.0±6.0	35.9±44.5	68.2±25.8
Cu	Influent	Total (µg.L^{-1})	80.2±12.7	81.5±19.1	70.3±10.4	87.9±31.8
		Dissolved (µg.L^{-1})	13.3±2.9	12.5±4.6	16.4±2.7	13.6±3.4
		Particulate (mg.kg^{-1})	253±94.1	245±71.7	263±59.4	247±101
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	23.9±5.7	24.6±5.5	26.5±4.9	87.9±31.3
		Dissolved (µg.L^{-1})	9.7±1.9	9.6±1.7	10.9±2.3	9.5±1.8
		Particulate (mg.kg^{-1})	160±34.1	160±75.2	430±371	375±170
	Effluent	Total (µg.L^{-1})	10.3±1.1	12.7±3.0	18.6±4.9	22.8±6.3
		Dissolved (µg.L^{-1})	7.2±0.7	7.2±0.8	8.0±1.2	7.8±1.8
		Particulate (mg.kg^{-1})	200±53.1	360±230	410±337	410±114
Zn	Influent	Total (µg.L^{-1})	133±24.4	194±62.4	137±36.6	227±111
		Dissolved (µg.L^{-1})	23.3±9.7	39.7±15.3	26.5±8.0	40.4±11.5
		Particulate (mg.kg^{-1})	420±180	590±340	490±240	480±320
	Decanted	Total (µg.L^{-1})	33.9±12.2	41.0±11.9	52.6±18.3	227±116
		Dissolved (µg.L^{-1})	25.3±21.5	31.1±9.5	32.6±8.2	49.0±14.8
		Particulate (mg.kg^{-1})	140±170	170±110	460±470	68.9±35.7
	Effluent	Total (µg.L^{-1})	20.6±5.7	28.1±6.9	44.8±13.5	67.9±15.5
		Dissolved (µg.L^{-1})	25.4±13.7	27.4±7.9	33.3±7.6	45.5±12.5
		Particulate (mg.kg^{-1})	25.5±49.9	90.5±134	590±1030	55.5±42.8

3. *Comparision of trace element concentrations at Louis Fargue 2013 with Louis Fargue 2011*

It is difficult to make a direct comparison between trace element concentrations entering the treatment plant during the rain events in 2013 with 2011 because of the many variable conditions including rainfall intensity and frequency of rain events prior to sampling. It is important, however, to compare dry day sampling events at Louis Fargue before (2011) and after (2013) renovation as a means to quantify changes in incoming trace element concentrations and the results of renovations on trace element retention (Figure 5-12A, 12B, and 12C).

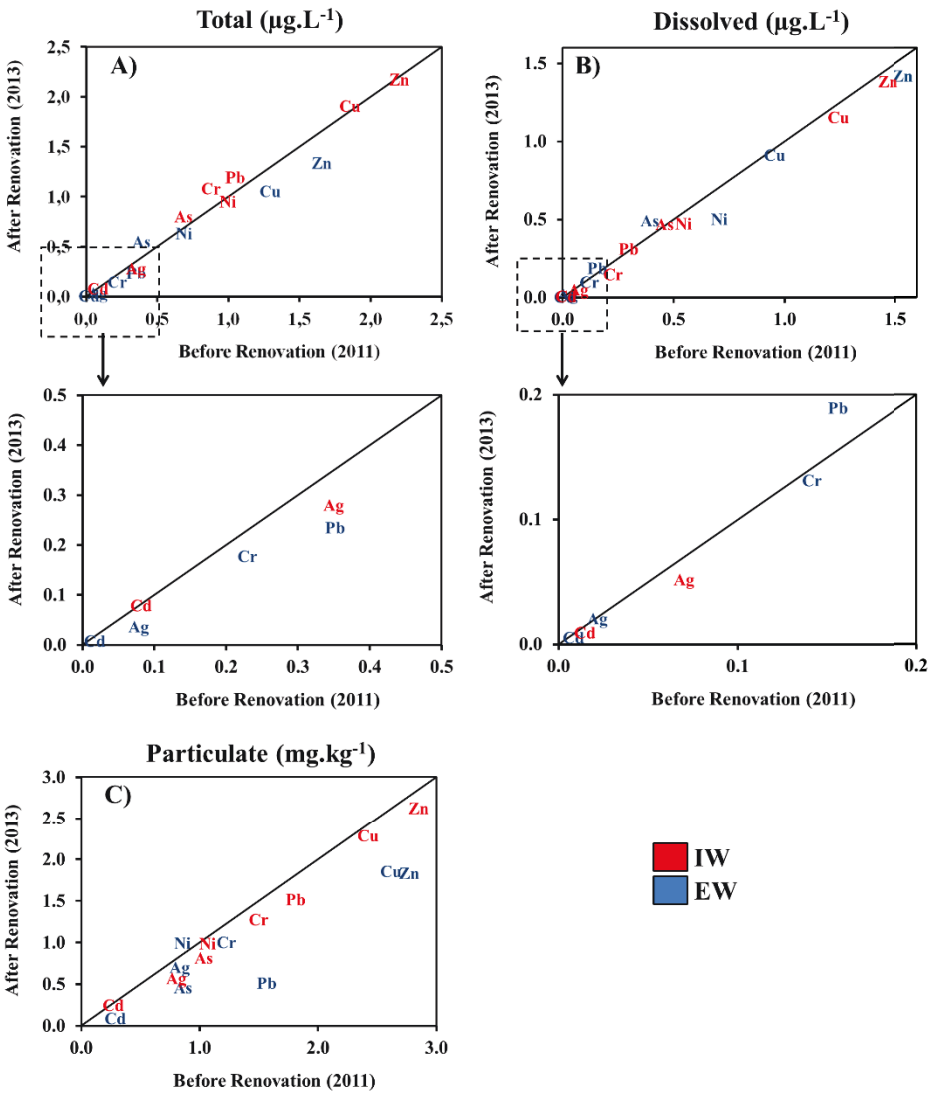


Figure 5-12: *Comparison of average (n=12) dry period Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn concentrations (Log_{10} +1) in the total (A), dissolved (B), and particulate (C) fraction of IW (red) and EW (blue) wastewater from Louis Fargue before (2011) and after renovations (2013) during dry weather conditions.*

As shown in Figure 5-12A, after the renovation (2013), Louis Fargue dry period IW total concentrations of Cd, Cu, Ni and Zn remained relatively the same whereas total Ag concentrations slightly decreased, and As, Cr, and Pb concentrations increased. Total EW trace element concentrations were less or similar to pre-renovation values for all trace elements examined, except As (Figure 5-12A). Dry period IW dissolved trace element concentrations for all elements examined were similar or slightly decreased from 2011 to 2013 (Figure 5-12B). Dissolved EW trace element concentrations were also less in 2013 for all trace elements examined except As and Pb (Figure 5-12B). In the particulate phase, all trace element concentrations in both IW and EW were lower in 2013, with the exception of Ni in EW (Figure 5-12C). This could be a result of increased Ni removal efficiency in biological filtrations treatment reducing dissolved phase Ni (see Section I.3 on removal). Particulate Pb in EW decreased the most of all particulate bound trace elements after treatment in 2013 compared to 2011(Figure 5-12C). This may be linked to the increase in EW dissolved Pb, also possibly explained by the change in biological filtration system, as this phenomenon was not apparent with the previous system.

The percent of dry period EW total trace element concentrations in the dissolved form during the three week sampling campaign at WWTP 'LF' in 2013 increased for Zn, Cr, Cd, Cu, Pb, and Ag compared to the dry period 2011 WWTP 'LF' samples (Figure 5-13). Increased dissolved fraction trace elements in EW is again due to the increased decanted particle removal from the biological filtration system. Although overall dissolved concentrations are reduced, the percent of directly bioavailable concentrations have increased.

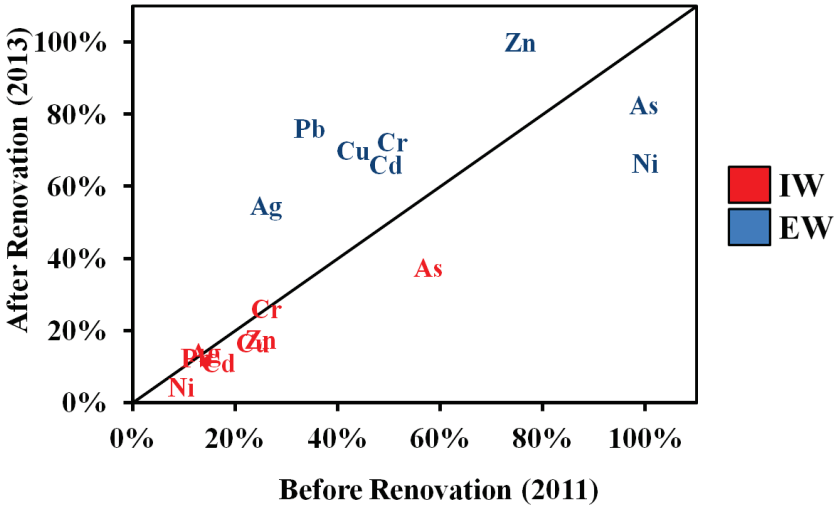


Figure 5-13: *Comparison of dissolved trace elements Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn in the dissolved fraction of IW (red) and EW (blue) wastewater from Louis Fargue before (2011) and after renovations (2013) during dry weather conditions, expressed in percent of total trace element concentrations.*

4. Changes in Organic Carbon concentrations and removal

The average POC (%) was determined by Lanoux (2013) as ~40 % in IW and DW and ~37 % in the biologically treated water (BTW). The difference between POC (%) in IW and EW from both treatment plants Louis Fargue (before renovations) and Clos de Hilde was not significant (Lanoux, 2013).The POC (%) from Louis Fargue in 2013 after the renovations did not change in DW and EW compared to Louis Fargue before renovations, yet, was lower in IW at Louis Fargue 2013 after renovations (by ~4 to 6 % for wet and dry weather conditions, respectively; Figure 5-14A).

Because overall water discharge was higher in 2013 compared to 2011, the decrease in IW % POC and POC concentrations in 2013 could be due to an increase in industrial particulate wastes containing less POC than household waste (e.g. toilette paper, food) and surface runoff (e.g. leaves, humic material). Concentrations ($mg.L^{-1}$) of POC also decreased in 2013 for IW and EW, whereas DW POC concentrations were slightly higher at Louis Fargue after renovations (~ difference of 7 and 15 $mg.L^{-1}$, wet and dry weather conditions, respectively; Figure 5-14B). This suggests that during the decantation process there is an increase in

organic-rich colloids as a result of the flocculation process which are then seperated through the biological filtration. Concentrations (mg.L^{-1}) of DOC were higher in wet period IW (difference of ~15 mg.L^{-1}) and DW (difference of ~3 mg.L^{-1}), whereas, no change occurred for dry days IW and DW for Louis Fargue after renovation. After renovation, the DOC concentrations were lower in EW during both wet and dry days (~4 mg.L^{-1}. Figure 5-14C).

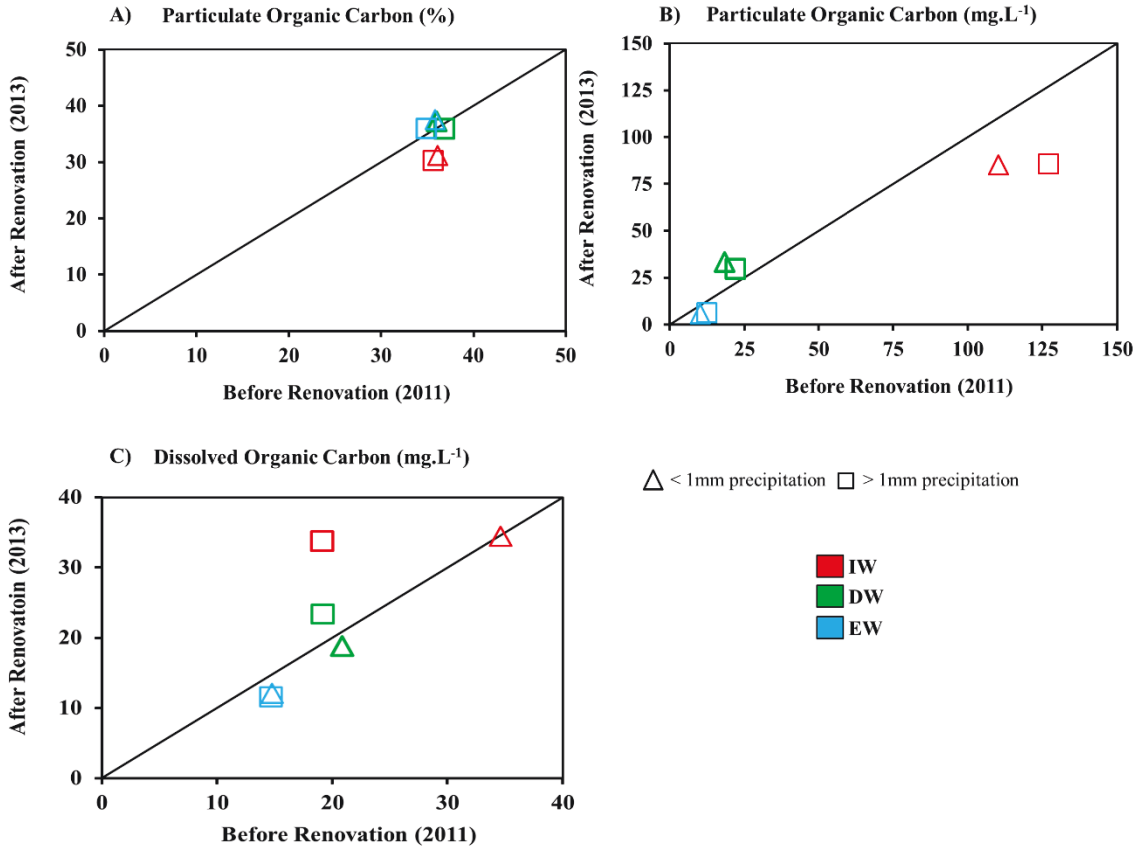


Figure 5-14: *Comparison of measured organic carbon: (A) Particulate (%) and (B) Particulate (mg.L^{-1}) and (C) Dissolved (mg.L^{-1}) in IW (red), DW (green), and EW (blue) wastewater from Louis Fargue before (2011) and after renovations (2013) during dry (triangle) and wet (square) weather conditions.*

5. *Changes in trace element removal*

Total element removal efficiencies at the renovated Louis Fargue (2013) were on average higher (>85 %) for Cd, Ag, Cr, Pb, Cu and Zn than in 2011 (Figure 5-15A) mainly due to a good increase in particulate trace element removal (Figure 5-15B).

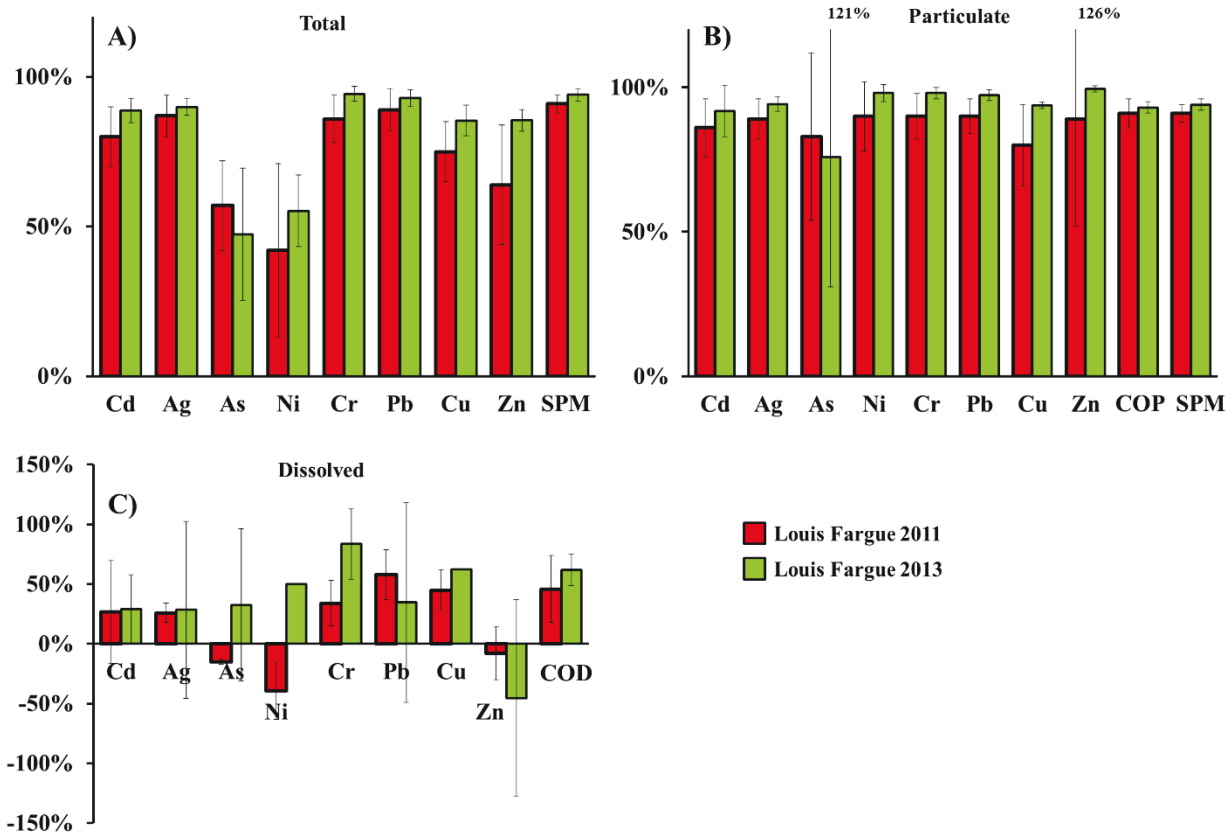


Figure 5-15: *Percent element removal at Louis Fargue before (2011) and after (2013) renovations from the (A) total (B) particulate and (C) dissolved phase.*

Lowest total removal was observed for As and Ni (<60%). However, overall Ni removal was increased by ~24 % after site renovation. Whereas, overall As removal decreased by 24 - % after renovation (Figure 5-15A). Removal of particulate elements was >90 % for all elements measured with the exception of As (~76 %), which was the only element with decreased total removal efficiency after renovation. The suspended solid removal through the decantation process accounted for particulate element removal rates of ~94 % (Figure 5-15B).

Trace element removal from the dissolved fraction was on average ~83 % for Cr, 63 % for Cu, 50 % for Ni, 35 % for Pb, 33 % for As, and 29 % for Cd and Ag. There was an average addition of 45 % of dissolved Zn (Figure 5-15C). This addition of dissolved Zn was 37 %

higher than in 2011, although total and particulate Zn removal was higher than in 2011. Dissolved Ni removal surprisingly increased in 2013, where there was an addition of dissolved phase Ni from 39 to 169 % at Louis Fargue (before renovation; see section I.4.3, Figure 5-4). No clear difference in overall total, particulate or dissolved fraction element removal between wet and dry periods occurred (not shown).

6. Impact on trace element fluxes by treatment plant renovation

The change in time and wastewater treatment resulting in apparent changes in trace element concentrations directly impacts the aquatic environment and the fluxes of trace elements coming from treated urban wastewater. Therefore, trace element fluxes from urban wastewater were re-estimated for total, dissolved, and particulate Cd, Ag, As, Ni, Cr, Pb, Cu and Zn coming from Louis Fargue in 2013. Calculated trace element flux values ($g.d^{-1}$) during the three week sampling campaign at WWTP Louis Fargue in 2013 are presented in Figure 5-16. As seen in previous chapters, the majority of IW trace element fluxes are carried in the particulate phase, whereas once the wastewater passes through the treatment process (EW) the dissolved trace element fluxes become equal to (Cd, Ag) or higher (As, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn) than particulate (Figure 5-16). The difference in the daily flux entering and exiting the treatment plant Louis Fargue in 2013 are due to many factors such as modifications of annual discharge, origins of the trace elements, or modifications in the treatment processes and/or the increase in treated volumes.

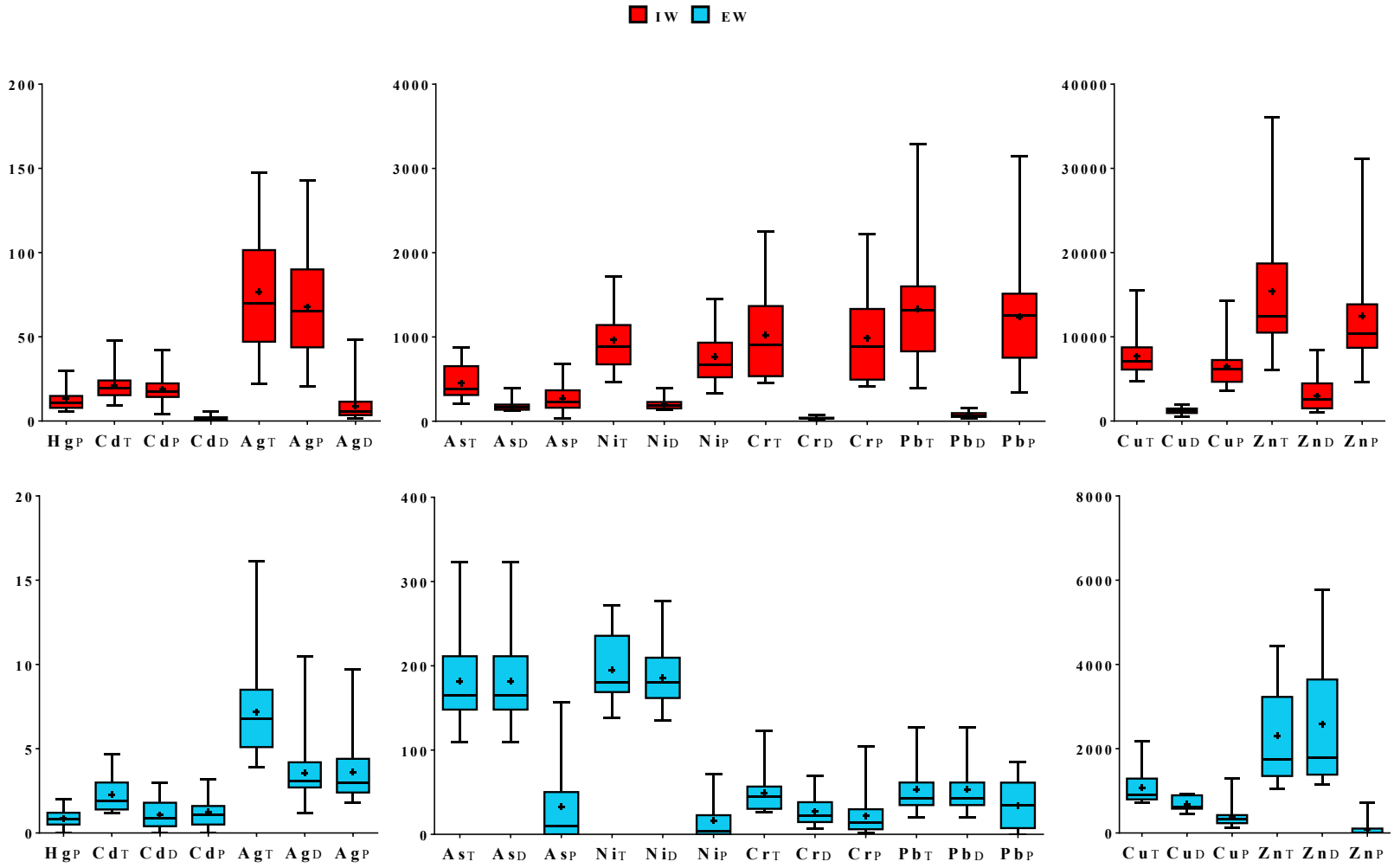


***Figure 5-16**: Total (X_T), dissolved (X_D), and particulate (X_P) IW (red) and EW (blue) trace element fluxes ($g.d^{-1}$) during three week summer sampling period from the renovated Louis Fargue where capped bars represent minimum and maximum, black line denotes median, and black plus sign denotes the mean.*

Estimation of annual trace element fluxes from the CUB was made using the flow-weighted concentrations as described earlier in the chapter (section I.2.5). These estimated trace element fluxes were compared to another flux estimation method using typical concentrations attributed to rain classes of precipitation <1 mm, 1-5 mm, 5-10 mm, and 10-20 mm. Because trace element annual fluxes were the resulting trace element annual fluxes where not very different (< 5 %) using the two methods of estimations for the trace element flux obtained for IW and EW in 2011 and 2013, it was concluded that the flow-weighted concentration method for estimating annual fluxes is appropriate for the integration of the concentrations obtained from the 2013 three-week sampling campaign.

Using the daily estimated fluxes of IW and EW from WWTP 'LF' in 2013 after renovations (Figure 5-16), the flow-weighted annual trace element fluxes from the wastewater of the entire CUB have been recalculated. Flow-weighted annual trace element fluxes from IW and EW before and after site renovations are presented in Tables 5-8 and 5-9.

***Table 5-8**: Trace element fluxes (total and dissolved fraction) from wastewater (IW and EW) for the entire CUB before Louis Fargue renovations.*

Trace Element	Water Type	Total			Dissolved		
		($kg.y^{-1}$)	($g.d^{-1}$)	($g.inhab^{-1}.y^{-1}$)	($kg.y^{-1}$)	($g.d^{-1}$)	($g.inhab^{-1}.y^{-1}$)
Cd	**Influent**	19.3	52.8	0.02	3.0	8.1	0.003
	Effluent	2.8	7.6	0.003	1.5	4.0	0.002
Ag	**Influent**	84.5	232	0.082	15.0	41.6	0.015
	Effluent	10.8	29.6	0.01	4.2	11.5	0.004
As	**Influent**	260	710	0.25	135	370	0.13
	Effluent	94	260	0.09	92	250	0.09
Ni	**Influent**	700	1910	0.68	160	430	0.15
	Effluent	310	860	0.31	300	820	0.30
Cr	**Influent**	570	1550	0.55	38.7	110	0.038
	Effluent	62.8	170	0.06	27.0	74.0	0.03
Pb	**Influent**	1630	4460	1.6	76.9	210	0.075
	Effluent	120	320	0.12	30.7	84.0	0.031
Cu	**Influent**	6370	13700	4.9	980	2680	0.95
	Effluent	920	2530	0.92	460	1270	0.46
Zn	**Influent**	14000	34400	12.2	2440	6680	2.4
	Effluent	2890	7925	2.9	2380	6530	2.4

***Table 5-9**: Trace element fluxes (total and dissolved fraction) from wastewater (IW and EW) for the entire CUB after Louis Fargue renovations.*

Trace Element	Water Type	Total			Dissolved		
		(kg.y^{-1})	(g.d^{-1})	(g.inhab^{-1}.y^{-1})	(kg.y^{-1})	(g.d^{-1})	(g.inhab^{-1}.y^{-1})
Cd	**Influent**	19.3	53.0	0.02	2.0	5.4	0.002
	Effluent	2.3	6.2	0.002	1.4	3.7	0.001
Ag	**Influent**	69	190	0.07	13.5	37.2	0.01
	Effluent	7.2	19.7	0.01	4.2	11.4	0.004
As	**Influent**	380	1000	0.38	170	480	0.17
	Effluent	170	450	0.16	150	400	0.15
Ni	**Influent**	670	1800	0.67	175	480	0.18
	Effluent	280	770	0.28	270	730	0.27
Cr	**Influent**	790	2200	0.79	33.8	92.9	0.03
	Effluent	46.8	130	0.05	29.0	79.5	0.03
Pb	**Influent**	1200	3200	1.2	65.2	180	0.07
	Effluent	68.9	190	0.07	47.3	130	0.05
Cu	**Influent**	6370	17500	6.4	850	2300	85.0
	Effluent	870	2400	0.87	580	1600	0.58
Zn	**Influent**	14000	38000	14.0	2500	6900	2.5
	Effluent	2200	6200	2.2	2400	6500	2.4

A reduction in estimated WWTP EW fluxes released into the fluvial estuary (Garonne Branch) was observed for total Cd (19 %), Ag (35 %), Ni (11 %), Cr (25 %), Pb (41 %), Cu (5 %), and Zn (22 %; Table 5-8 and 5-9, Figure 5-7). In contrast, an increase in total (43 %) and dissolved (37 %) As fluxes was observed. However, As naturally occurs in high concentrations in the local watershed with daily total and dissolved As fluxes of ~16,000 g.d^{-1} during low river discharge (less than 200 m^3.s^{-1}) measured at La Reole. Therefore, even with an increase in As fluxes coming from the WWTPs, respective WWTP fluxes make up less than 3 % of incoming As fluxes from La Reole. Estimated dissolved fraction WWTP fluxes decreased for Cd (8 %), Ag (40 %), and Ni (11 %), did not change for Zn, and increased for Cr (7 %), Pb (36 %), and Cu (21 %). Overall removal rates/efficiency of trace elements have increased with site renovations at Louis Fargue, reducing overall trace element fluxes entering the fluvial estuary. However, with the change in biological treatment to biological filtrations, an increase in dissolved fraction trace metals fluxes occurred for Cr, Pb, and Cu. This potentially poses an environmental concern for aquatic organisms around the immediate area of wastewater EW outfalls due to the immediate bioavailability of dissolved trace elements especially during periods of low river discharge. However, in the presence of the MTZ, dissolved form trace elements may be directly taken up by particles making them less available, where they are then transported into further downstream reaches of the Gironde

Estuary and either stocked in the estuarine sediments and/or released through desorption processes in the salinity gradient.

***Table 5-10**: Trace element fluxes normalized by population for the CUB and the Seine Aval WWTP in Paris, France (Buzier et al., 2010; total and dissolved fraction) from influent wastewater.*

($g.inhab^{-1}.y^{-1}$)	Cd	Ag	Cr	Pb	As	Ni	Cu	Zn
CUB Total 2011	0.02	0.08	0.55	1.59	0.25	0.68	4.9	12.2
CUB Total 2013	0.02	0.07	0.77	1.14	0.37	0.65	6.2	13.6
WWTP Seine Aval Total	0.07	-	0.90	1.8	-	1.0	6.2	-
CUB Dissolved 2011	0.003	0.01	0.04	0.08	0.13	0.15	0.95	2.4
CUB Dissolved 2013	0.002	0.01	0.03	0.06	0.17	0.17	0.82	2.5
WWTP Seine Aval Dissolved	0.05	-	0.20	0.43	-	0.77	1.3	-

Population-normalized total influent trace element fluxes from the main WWTP Seine Aval in Paris, France (population of 6 500 000 inhabitants) are generally higher for all elements when compared with normalized fluxes for the CUB (1 000 000) except for Cr, Pb, and Cu which have similar fluxes for the two watersheds, respectively (Table 5-10). Dissolved trace element fluxes normalized by population were higher for all trace elements at the WWTP Seine Aval. This suggests that inhabitants of the CUB and the Paris agglomeration produce relatively the same trace element fluxes for Cr, Pb, and Cu as the CUB. Trace elements displaying relatively the same influent fluxes when normalized can help make predictions on potential changes in urban trace element fluxes as population density increases and/or decreases. The removal efficiency of each WWTP can then be used to evaluate the proportion of these trace element fluxes that will be released directly into the local waterways and/or removed as sludge where it may possibly be reintroduced into the terrestrial environment (i.e. agricultural amendments, see Chapter 7).

Conclusion

The WWTP Louis Fargue underwent expansion reconstruction and treatment renovation in 2012 in response to increasing population demands and the need for more efficient treatment procedures to reduce potential pollutants, including trace elements, released into the environment. This study compared data from the renovated WWTP Louis Fargue with data acquired before the renovation to document the changes in metal concentrations, removal and fluxes after renovation and understand additional factors controlling ETM removal efficiency that influence environmental ETM loads. It was observed that after site renovation, SPM removal increased by 37 % and overall trace element removal increased for all trace elements after renovation (~5 to 15 %), except for total As where removal efficiency decreased by ~27 %. Estimated annual trace element fluxes using newly acquired data from Louis Fargue in 2013 also showed a decrease in all total metal fluxes except As, yet, an increase in dissolved fluxes for Pb, Cr, and Cu. The increased efficiency in trace element removal through the biological filtration systems clearly reduced total metal fluxes released into the Gironde Estuary. However, increases in some dissolved trace elements which are more readily available to aquatic organisms in the immediate vicinity of wastewater outfalls, should be acknowledged particularly during times of low river discharge.

Bilan du chapitre

Article <Marine Chemistry>

Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater.

Les données acquises au cours de l'été 2011 apportent une base d'informations originales permettant une évaluation des contributions métalliques en As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn issues du bassin versant urbain et traitées dans les stations de Louis Fargue (LF) et Clos de Hilde (CH). Les principales observations et conclusions de la partie 1 de cette étude sont:

- ✓ Concernant les flux entrants:

Une pluviométrie sur Bordeaux supérieure à 1 $mm.j^{-1}$ augmente les flux métalliques journaliers entrants dans les stations d'épuration dans une proportion spécifique à chaque élément, ici classés par ordre croissant: As, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb et comprise entre environ 70 % (As) et 200 % (Pb) par rapport aux flux déterminés en période sèche (< $mm.j^{-1}$). Lors des périodes humides, les flux d'eaux usées entrant dans les STEP augmentent jusqu'à 150 % à 'LF' et jusqu'à 60 % à 'CH'. Pour l'ensemble des métaux, les flux entrants sont plus importants à 'LF' qu'à 'CH', avec jusqu'à ~10 fois supérieurs pour Cd et ~5 fois plus pour Pb. Cette différence peut être au moins partiellement attribuée au fait que 'LF' peut recevoir jusqu'à 60 % d'écoulements d'eaux de pluie alors que cette proportion est < 20 % à 'CH'.

- ✓ Concernant les flux sortants:

Les flux en Cu et Zn particulaires moyens dépassent les valeurs minimales sur le site de La Réole pendant les périodes de faible débit. Le site de La Réole intègre les flux du bassin versant de la Garonne couvrant 80 000 km^2, i.e. 18% de la superficie de la France métropolitaine. De plus, les flux en Zn total et particulaire moyen (7925 $g.j^{-1}$; 2300 $g.j^{-1}$), en Pb total maximum (1150 $g.j^{-1}$) et en Cu (3900 $g.j^{-1}$) sont comparables en magnitude aux flux minimum respectifs à La Réole. Lors d'un orage d'été localisé intense, les flux maximum total et particulaire de Zn (11200 $g.j^{-1}$; 6400 $g.j^{-1}$), particulaire et dissous de Pb (1100 $g.j^{-1}$; 96 $g.j^{-1}$), et particulaire de Cu (3350 $g.j^{-1}$), ont été plus importants que les flux respectifs sur le site de La Réole. Pour ces métaux, la contribution de la ville aux apports estuariens semble

significative en période de fort étiage. Pour Cd, As, Cr, Ni, les flux du bassin versant de la Garonne sont largement supérieurs à ceux de la ville. Les concentrations d'éléments métalliques sont comparables, toutefois le débit du fleuve en période d'étiage détermine les flux métalliques du bouchon vaseux de la Garonne. Les densités de population et d'activités industrielles contrôlent les flux sortants.

- ✓ Concernant l'abattement ou la purification des entrants:

Dans les deux STEP les plus importantes de la CUB, les performances d'abattement des ETM sont > 60 % pour Zn, Cu, Cd, Cr, et Pb. L'abattement total le plus faible a été observé dans les deux STEP pour As et Ni. L'abattement de MES pendant le processus de décantation est l'étape la plus performante, participant à hauteur de ~81 % (Cu) et jusqu'à 94 % (Pb et Cr) pour les taux d'abattement de métal particulaire à Louis Fargue, et de ~76 % (As) à 98 % (Zn) à Clos de Hilde. Ainsi, la fraction dissoute est la moins purifiée, avec des taux <60 % pour tous les métaux testés. De plus, pour Ni, As et Zn, les abattements sont très variables temporellement et globalement nuls, jusqu'à constater un phénomène d'addition (particulaire vers dissous) de plus de 100 % pour Ni.

- ✓ Concernant l'estimation de l'impact et des flux dans les conditions les plus critiques:

Il y a un changement général net des log K_d entre les eaux usées traitées et non traitées pour la plupart des éléments étudiés. Toutefois, il n'y a pas de différence significative de log K_d entre les périodes sèches et humides. Les valeurs les plus faibles de log K_d dans les eaux usées traitées peuvent être attribuées au processus de traitement qui élimine les métaux particulaires par décantation, favorise la chloro-complexation des métaux en raison de l'addition de $FeCl_3$ comme coagulant et décompose la matière organique particulaire non décantée lors du traitement biologique, provoquant une augmentation des flux de métaux dissous.

En période de faible débit, les eaux usées qui sortent des stations de la CUB représentent une augmentation potentielle de 2 % pour As, 5 % pour Cd, 12 % pour Cr, 28 % pour Ni, 46 % pour Pb, 48 % pour Cu, et 83 % pour Zn par rapport aux flux totaux arrivant du bassin versant de la Garonne.

Les ETM dans les STEP sont dominés par la phase particulaire pour Cd, Cr, Pb, et Cu et par la phase dissoute pour As, Ni, et Zn. Bien que le débit des STEP soit bien moindre

(~2 $m^3.s^{-1}$) que celui de l'estuaire fluvial (~50 à 200 $m^3.s^{-1}$) et que les impacts immédiats liés aux apports de métaux ne soient pas directement observables, l'apport des métaux de la CUB contribue au mauvais état écologique des masses d'eau devant Bordeaux. En effet, l'augmentation du temps de résidence des eaux et des particules devant Bordeaux cumule et accentue les effets des apports métalliques urbains. De plus, les échanges entre les phases dissoutes et particulaires favorisent le transport de la pollution métallique vers la zone aval de l'estuaire. Les apports métalliques des eaux usées vont donc potentiellement s'accumuler dans l'estuaire fluvial sous forme particulaire et être remobilisés sous forme dissoute dans la colonne d'eau dans les zones aval de l'estuaire.

Comparaison entre Louis fargue 2011 et 2013 (avant t après rénovation)

Les principales observations et conclusions de la partie 2 de cette étude traitant des concentrations, des abattements et des flux des métaux dans la station d'épuration Louis Fargue après sa rénovation sont:

- ✓ Concernant les débits hydriques:

Lors de la campagne d'échantillonnage de trois semaines de 2013, le débit moyen des eaux usées entrantes et sortantes était ~20 % supérieur à celui de 2011 et ~30 % supérieur pendant les pluies.

- ✓ Concernant les flux sortants de MES:

La rénovation de Louis Fargue a permis une amélioration de l'abattement de MES de l'ordre de 37 %, malgré des flux hydriques entrants plus forts.

- ✓ Concernant les concentrations en ETM en périodes pluvieuses:

Comparées à 2011, les concentrations moyennes en ETM dans l'eau entrante en 2013 étaient plus fortes pendant les pluies de ~9 %, 23 % et 31 % pour Cr, Pb et Zn respectivement, identiques pour Cd, Ni et Cu, et plus faibles de ~12 % et 22 %, pour Ag et As. Les concentrations en ETM dissous moyennes dans les eaux entrantes en 2013 ont augmenté pendant les pluies de ~14 % et 17 % pour Zn et Ni, et sont demeurées identiques pour Cd, Ag, As, Cr, Pb, et Cu. Les concentrations moyennes ETM particulaires dans les eaux entrantes en 2013 ont augmenté pendant les pluies de 15 %, 20 % et 29 % pour Cr, Pb, et Zn, sont

demeurées identiques pour Cd et Cu, et ont diminué de 19 %, pour As et de 24 %, pour Ni et Ag.

- ✓ Concernant les concentrations en ETM en périodes sèches:

Les concentrations totales dans les eaux entrantes en période sèche de Cd, As, et Cu sont demeurées relativement identiques entre 2011 et 2013, celles de Ag, Cr, Pb, et Zn ont diminué, alors que celle de Ni a augmenté. Les concentrations ETM dissous dans les eaux entrantes en période sèche ont diminué pour tous les éléments étudiés. Les concentrations ETM totales dans les eaux sortantes en période sèche étaient inférieures pour tous les ETM à l'exception de As et de Cr. Les concentrations ETM dissous dans les eaux sortantes étaient aussi inférieures en 2013 pour tous les ETM à l'exception de As et de Pb. Tous les ETM dans la phase particulaire dans les eaux entrantes et sortantes ont diminué en 2013 à l'exception de Ni dans les eaux sortantes.

- ✓ Concernant l'abattement ETM:

L'abattement des éléments traces étudiés pour la fraction dissoute dans la station rénovée est compris en moyenne entre 29 % (Cd et Ag) et ~83 % (Cr). Cependant, il n'y a pas d'abattement pour Zn (dissous), mais au contraire une augmentation dans la fraction dissoute de 45 %, soit 37 % de plus qu'en 2011. Aucune différence claire n'a été observée dans l'abattement des ETM dans la fraction totale, particulaire ou dissoute entre les périodes humides et sèches.

- ✓ Concernant les flux en ETM:

Lorsqu'on compare les flux en ETM entre 2011 et 2013 de Louis Fargue, les flux entrant et sortant totaux sont peu différents, à l'exception de Cr total entrant (en augmentation) et de Ni total entrant (en diminution). Les flux de As et de Ni dissous entrants ont augmenté, les flux entrants dissous de Cd, de Cr, de Pb, de Cu et de Zn ont diminué. Les flux de As et de Pb sortants dissous ont augmenté. Les flux sortants particulaires de tous les ETM ont augmenté à l'exception de As et Ni (en diminution), et de Zn (inchangé). Les estimations de flux annuels en ETM de la CUB à partir des données nouvelles provenant de Louis Fargue en 2013 montrent aussi une diminution de tous les flux sortants en ETM totaux à l'exception de As. On constate également une augmentation des flux sortants de la fraction dissoute pour Pb, Cr, et Cu.

CHAPITRE 6

APPORTS, DYNAMIQUES, ET IMPACTS POTENTIELS DE L'ARGENT (AG) EN PROVENANCE DES EAUX USEES URBAINES DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE (FRANCE)

CHAPITRE 6

Introduction

L'un des objectifs principaux de ce travail est la compréhension des sources urbaines et des impacts des ETM sur le système aquatique estuarien girondin. Si l'objet initial du projet ETIAGE portait sur huit ETM – Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn et As métalloide, on peut aussi s'intéresser à d'autres ETM pour en déterminer les sources et les dynamiques dans un système fluvio-estuarien. Ainsi, Ag, considéré comme extrêmement toxique pour les organismes aquatiques sous sa forme ionique, est un polluant émergent avec de nombreuses applications : (sous forme de) nanoparticules, industrielles et/ou médicales. Les origines de Ag sont multiples : émissions atmosphériques issues du lessivage des sols, ou rejets atmosphériques de la combustion de déchets urbains, par exemple. Il est de ce fait considéré comme un indicateur de pollution urbaine. Dès lors que l'étendue des connaissances sur la présence émergente et les effets possibles des applications de l'argent sur un environnement côtier aquatique demeure limitée, il est important d'en examiner en profondeur les apports, origines et dynamiques à la fois dans les eaux usées urbaines de la CUB et dans le système aquatique estuarien de la Gironde.

Ce chapitre procèdera en trois étapes:

1. Un examen du devenir et des impacts possible de l'argent au cours de cycles quotidiens et hebdomadaires dans une station d'épuration (Louis Fargues).

2. Un examen de Ag au sein de produits de soins (PCP) usuels présents dans les habitations individuelles, dans le but de comprendre les possibles concentrations et la probabilité de la présence de Ag dans les eaux usées puis dans les eaux estuariennes à partir de cette source spécifique.

3. Un recensement et une discussion des impacts probables de l'argent sur l'environnement aquatique sur la base d'une comparaison entre les concentrations et dynamiques de Ag dans les eaux usées entrantes incluant des paramètres comme le Kd, les concentrations en MES et la proportion en % de la phase particulaire et les données mesurées dans la branche fluviale de l'estuaire de la Gironde (Lanceleur et al. 2011a, 2011b, 2012).

CHAPITRE 6

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication scientifique soumise dans la revue «Chemie de Erde – Geochemistry».

CHAPITRE 6

Inputs, dynamics, and potential impacts of Silver (Ag) from urban wastewater into the Gironde Estuary (France)

Victoria N. Deycard[1], *Jörg Schäfer[1], Gérard Blanc[1], Alexandra Coynel[1], Jérôme C.J. Petit[1], Kahina Kessaci[1], Laurent Lanceleur[1], Lionel Dutruch[1], Cécile Bossy[1], Alexandre Ventura[2]

[1]Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC-OASU, *Allée Geoffroy Saint-Hilaire 33615 Pessac Cedex, France*

[2] Lyonnaise des Eaux, Agence Diagnostic Assainissement, Centre Régional Aquitaine, F-33029 Bordeaux

*Corresponding author. Tel: +33 540002967; fax: +33 556880848.

E-mail address: jorg.schafer@u-bordeaux.fr (J. Schäfer).

Abstract

Although Silver (Ag) is listed as a priority contaminant for the aquatic environment according to the Water Framework Directive of the European Union (2000/60/EC), the use of products with antimicrobial effects based on Ag is increasing in Europe, as well as North America and Asia. This study investigates personal care products (PCP)s as a potential source of Ag in wastewater, as well as, the dynamics and fate of Ag in the influent and effluent of a wastewater treatment plant (WWTP) located on the fluvial part of the Gironde Estuary. The Gironde Estuary, in the south-west of France, is known for high concentrations of heavy metals, particularly Cd and Ag, found in wild oysters near the mouth of the estuary. The results of this study show that higher wastewater influent Ag concentrations are generally found during working hours and mid-week, while Ag concentrations decrease during the night and on weekends. A strong morning peak of Ag occurred, possibly coming from a mix of PCPs containing Ag. Household PCPs marked as using Ag contained concentrations up to 0.4 mg kg^{-1}, making them likely contributors to urban Ag concentrations. Due to a high affinity to particle surfaces, up to 90 % of the total Ag in wastewater was in the particulate fraction. The total removal of Ag from wastewater (>80) depended strongly on the physical reduction of the suspended particulate matter (SPM) during the different treatment stages. Despite this high removal efficiency of overall Ag concentrations, approximately 20 % of Ag is still released into the fluvial estuary. Therefore it remains questionable if the Ag concentrations in WWTP discharge affect the receiving aquatic environment due to immediate localized outfall increases in available dissolved monovalent Ag^+ and/or the uptake and transport of this Ag source on estuarine particles released as dissolved $AgCl^0$ within the salinity gradient. In addition, Ag concentrations in wastewater effluent exceeded background estuarine concentrations increasing probable risk for flora and fauna of the aquatic environment.

Keywords: silver, bioavailability, urban trace elements, fluxes, wastewater, anthropogenic pollution, emerging pollutants, Gironde Estuary

I. Introduction

Silver (Ag) is an element of environmental concern worldwide because of its potential toxicity to aquatic and microorganisms. Anthropogenic contaminants such as Ag transported by rivers have proven to effect changes in the biology and chemistry of coastal areas (Luoma et al., 1995; Lanceleur et al., 2011a). Although Ag is not recognized as being highly toxic to humans or other vertebrates, it is considered one of the most toxic metals next to Mercury (Hg) for aquatic organisms (Eisler, 1996; Flegal et al., 2007). Known for its toxic effects on the early life stages of marine and estuarine invertebrates and algae, Ag also poses the risk of sublethal effects on their reproduction (Bryan and Langston, 1992). When investigating global Ag production, effective reduction of Ag discharge into the environment is questionable, whereas changes in source are apparent (Lanceleur et al., 2011a; GFMS, 2013). In the past 25 years, annual Ag production has doubled from 13 million kg in 1986 (Eisler, 1996) to up to 26 million kg in 2012 (GFMS, 2013). Recently, growing new applications such as Ag nanotechnology, the use of Ag in the food and cosmetic sectors, and Ag use in medical applications have continued to increase Ag consumption (Rai et al., 2008; The Pew Charitable Trusts, 2011). At this time, our knowledge remains limited about the emerging presence and possible effects of Ag in various forms coming from these applications on the environment.

Wastewater is known to be a major source for Ag inputs in rivers and estuaries (Shafer et al., 1998; Rozan et al., 2001; Flegal et al., 2007). The contribution of households to Ag fluxes entering wastewater should be expected to increase in the future years as worldwide urban populations are projected to go from approximately 3.1 billion to 6.7 billion in 2050 (UN, 2007). In addition, over three times the average population density is located in coastal areas (Small and Nicholls, 2004; McGranahan et al., 2006). This is a concern as toxicity studies have indicated that Ag can have possible effects on an ecosystem even after the inputs of Ag pollution are alleviated (Rozan et al., 2001; Flegal et al., 2007). Release of anthropic-sourced Ag into aquatic environments could possibly lead to changes in Ag chemistry partly because its Ag favors a relatively stable dissolved form that can be dispersed (Luoma et al., 1995; Lanceleur et al., 2012). Treated wastewater is also high in easily degradable organic matter (Garnier et al., 2006) influencing physical, chemical and biological processes (e.g. microbial respiration, redox oscillation, mixing, sorption processes) in the receiving water bodies which control speciation, partitioning and reactivity of trace elements, especially in highly dynamic fluvial-estuarine environments (Masson et al., 2009). Previous studies have

shown an overall decrease in metal loads to estuaries draining urban agglomerations due to improved water treatment facilities (Buzier et al., 2006; Vink and Meeussen, 2007; Rodriguez-Garcia et al., 2011; Deycard et al., 2014, in press). However, because of difficulties in measuring Ag concentrations in urban and natural environments, current published results on sources and impact of Ag from wastewater are still limited.

This study investigates the fate of Ag during daily and weekly cycles under dry and wet conditions from an urban WWTP that receives, treats, and releases wastewater from the Urban Agglomeration of Bordeaux (Communauté Urbaine de Bordeaux, CUB) into the Gironde Estuary. It also examines Ag in various common household personal care products (PCP)s to understand possible concentrations that could enter wastewater from this source. We surveyed hourly and daily behaviors of Ag concentrations along the different steps of the water treatment process in the WWTP to understand if there is a temporal/spatial correlation of Ag inputs related to source, SPM, discharge, type of activity (e.g. household or industrial) or time (e.g. morning, evening, or random). We have also investigated the phase repartition (total; Ag_T, particulate; Ag_P, and dissolved; Ag_D) and removal of Ag entering and exiting the treatment plant. We have then compared Ag concentrations from wastewater effluent to concentrations measured in the fluvial branch and salinity gradient of the Gironde Estuary from previous publications (Lanceleur et al., 2011a, 2011b, 2012) to assess probable estuarine impacts. Finally, we calculated annual Ag fluxes from the WWTP and compared them to those transported by the Garonne River (La Réole site) under low river discharge conditions.

II. Materials and Methods

1. Study sites

Fluvial Branch of the Gironde Estuary

The Gironde Estuary is a macrotidal and highly turbid estuary, the largest in Western Europe (~635 km^2 in area), and drains the Garonne, Dordogne and Isle River watersheds (~80,000 km^2, southwest of France; Figure 6-1) amounting to an annual freshwater discharge into the Gironde Estuary of 800 to 1100 $m^3.s^{-1}$, (HYDRO, 2011). The CUB is located in the fluvial part (Garonne Branch) of the Gironde Estuary system. At the European scale, the Gironde Estuary drains a watershed considered as not highly industrialized/urbanized with

only two major agglomerations, Bordeaux and Toulouse, each with approximately one million inhabitant equivalents (Deycard et al., 2014; Figure 6-1).

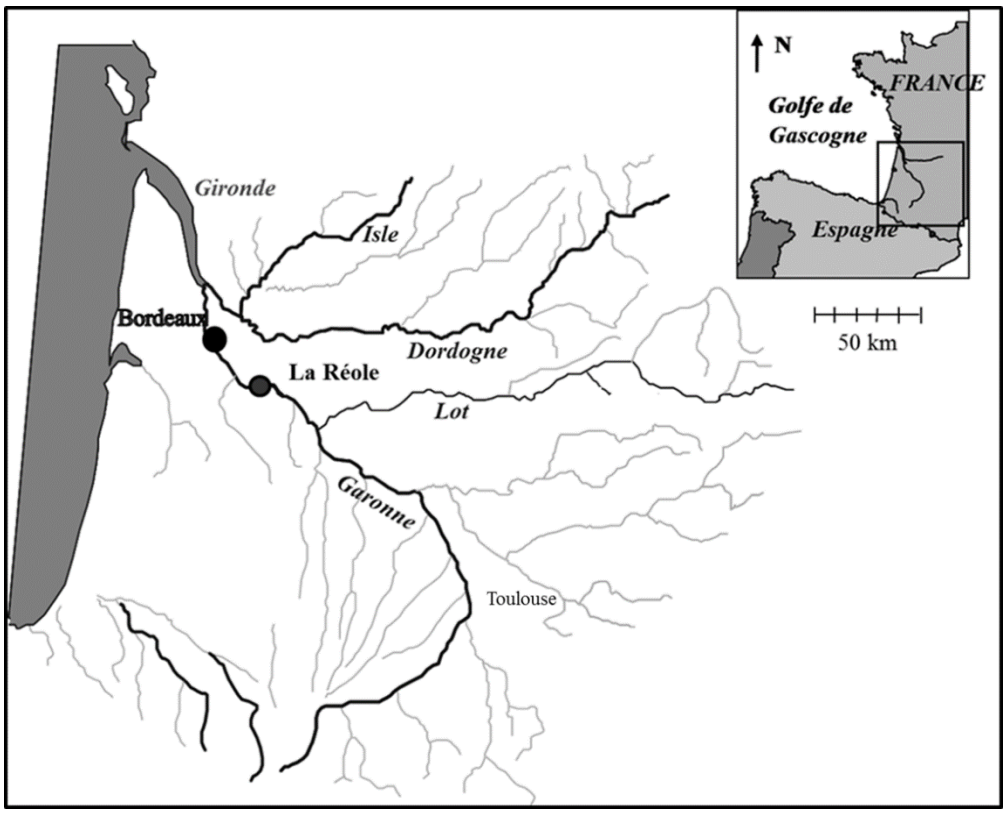


Figure 6-1: *Map of studied sites including the Gironde Estuary with the Garonne, Dordogne and Isle River systems. Star represents the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB). Black dot represents the La Réole observation site.*

In the fluvial estuary, transport of dissolved and particulate matter is controlled by the complex interactions between hydrodynamics, sedimentation and geochemical gradients that create temporary retentions and exportations related to spatial and temporal changes (Schäfer et Blanc, 2002; Audry et al., 2004). Depending on seasonal river flow variations, the presence of a strong maximum turbidity zone (MTZ) with high suspended particulate matter (SPM) concentrations (>1 $g.L^{-1}$ in surface water) will migrate up and down the estuary, as a function of tidal currents, transporting estuarine particles upstream (Sottolichio and Castaing, 1999). The limit of tidal dynamics in the Garonne Branch is located at La Réole, approximately 7 km upstream from Bordeaux, where no change in flow direction nor brackish water intrusion occurs (Figure 6-1). Because the Garonne River at the La Réole site is the main fluvial entry to the Gironde Estuary, it serves as a long-term monitoring site for studying fluvial metal and metalloid transport along the metal contaminated Riou Mort-Lot-Garonne River continuum (e.g. Schäfer et al., 2002; Lanceleur et al., 2011a). During times of low discharge, water,

particles and associated trace elements coming from the Garonne River and the CUB have long residence times in the quasi-stagnant water body oscillating in the fluvial estuary. Water and particle residence times have been estimated to persist from months up to years (Lanoux, 2013). Low discharge periods have increased in duration and occurrence during the past decades due to the decrease in annual average freshwater supply to the Gironde Estuary favoring saline intrusion in the fluvial estuary upstream from Bordeaux (Etcheber et al., 2011). Annual average rainfall of the CUB is ~900 mm with an average precipitation of ~50 mm or less during the months of July to October. As such dry periods typically occur during summer and early autumn, they also go along with high water temperature, which enhances microbial degradation of labile organic matter and O_2 depletion in the estuarine water column, especially around Bordeaux and during neap tides (Lanoux et al., 2013).

Due to past and present intense agricultural activity and historical metal pollution from mining and smelting operations, the environmental quality of this coastal-aquatic system has been strongly affected (Coynel et al., 2007; Strady et al., 2011a). Metals, including Cadmium (Cd) and Ag, from these anthropogenic origins accumulate in estuarine seafood (e.g. oysters, shrimps, eels; Lanceleur et al., 2011b; Lanceleur et al., unpublished data) and observed environmental impacts such as the degradation of oyster quality for human consumption has led to the cease of oyster production in the estuary. The Gironde Estuary, therefore, makes a good model estuary due to the extensive studies on its physical, geochemical, and hydrological characteristics relating to trace element pollution, transport and reactivity (Sottolichio and Castaing, 1999; Schäfer et al., 2002).

Wastewater Treatment Plant

The WWTP 'Louis Fargue' (WWTP 'LF') is one of six in the CUB treating over 70 % of the wastewater coming from the city of Bordeaux. The WWTP 'LF' treats wastewater influent that corresponds to a population equivalent of ~287,000 with a maximum capacity of ~300,000 population equivalent and discharges daily ~100,000 $m^3.d^{-1}$ (~55,000 to 200,000 $m^3.d^{-1}$; Lyonnaise des Eaux, 2008) of treated effluent into the Garonne Branch. The WWTP 'LF' collects and treats industrial and household wastewater not only from the city of Bordeaux but also the north-western area of the CUB, covering a watershed of 3,820 ha. During rain events, WWTP 'LF' receives and treats quantities of rainwater runoff (up to

25,000 $m^3.d^{-1}$) mixed together with the incoming sewage influent (Lyonnaise des Eaux, 2010). The treatment system at WWTP 'LF' is composed of three-components. The first component is a grit chamber, the second is a system of decantation/flocculation processes using the coagulant agent $FeCl_3$, and the third is a biological treatment with nitrification and activated sludge removal (Lyonnaise des Eaux, 2010; Figure 6-2). The suspended solids are decanted, then fermented and centrifuged. The centrifuged filtrate is reintroduced into the treatment system before the decantation stage and treated together with other influent wastewater. During dry periods, the treatment capacity of the biological treatment basins is limited by volume and treatment time; therefore excess decanted wastewater is by-passed. The treatment capacity of the decantation basins is limited by volume and treatment time; therefore a percentage (~9 %) of wastewater (a combination of run-off and domestic wastewater) is by-passed after the grid chambers (Figure 6-2). Once wastewater has passed the biological treatment, the treated wastewater is directly discharged into the Garonne Branch.

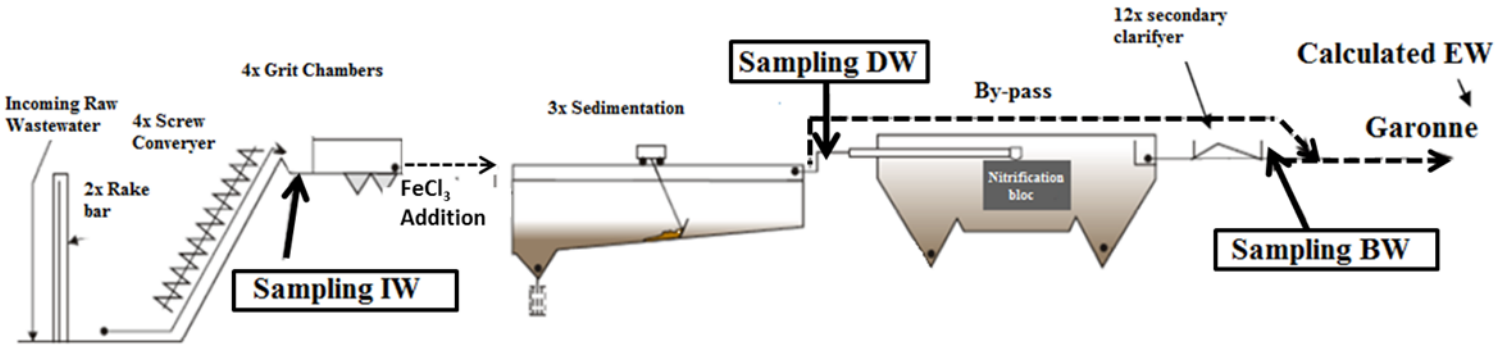


Figure 6-2: *Scheme of the WWTP 'Louis Fargue'. Dashed lines and arrows indicate wastewater circulation and water bypassed from decantation basins. Locations of study samplers are flanked and reported using bolded arrows. See text for definitions of acronyms.*

2. Sampling and sample treatment

All bottles, sampler tubes and other equipment in contact with samples were pre-cleaned in 10 % nitric acid (14 M J.T Baker) for a minimum of three days, rinsed repeatedly with ultrapure Milli-Q® water, dried under a laminar flow hood, and stored in sealed plastic bags until use.

Personal Care Products

Samples were taken from approximately 38 typical household PCPs chosen because of their easy accessibility in local grocery stores such as shampoos, shower gels, toothpastes, deodorants and lotions. Approximately 300 to 800 mg of each product were dried in a 1.5 mL vial at 60 °C for 48 hours. Once samples were thoroughly dried, a pre-weighed mass of the dried sample was transferred into PP-tubes (DigiTUBEs®, SCP SCIENCE) pending immediate analysis.

Physico-chemical water parameters and SPM concentrations

Water temperature, conductivity, and pH were measured with a WTW© Multiline probe. Determination of SPM concentrations were obtained by filtering a measured volume through dry pre-weighed 0.7 µm filters (Whatman GF/F). Oven dried filters (45 °C for 48 hours) were re-weighed and the SPM concentration was calculated by the subtraction of filter weights. No measurable difference occurred between 0.45 µm and 0.7 µm filters (Schäfer and Blanc, 2002).

La Réole River observation site

At the La Réole long-term monitoring site (Figure 6-1), daily water samples were collected manually in 500 mL polypropylene bottles for the determination of SPM concentrations (Table 6-1; Figure 6-3a). In addition, water samples were manually sampled using clean techniques every 24 days ~1 m from the riverbank and at 0.2-0.5 m depth, filtered on-site (0.2 µm polycarbonate, Nucleopore®), acidified (HNO_3; 2 %, J.T. Baker Ultrex) and stored at 4 C° in 30 mL polypropylene bottles (e.g. Deycard et al., 2014). In addition, SPM for the determination of particulate metal concentrations was collected by pumping 40 to 200 L of water through poly-ethylene tubing with a peristaltic pump (50 $L.min^{-1}$) in a previously site-rinsed container and immediately centrifuged (Westfalia Seperator; 12,000 × *g*; 60 $L.h^{-1}$). All centrifuged SPM samples were dried at 50 °C, then powdered and

homogenised with an agate mortar and stored in double sealed polypropylene bags pending analysis.

Wastewater Treatment Plant Louis Fargue

Two sampling campaigns were executed during the winter of 2010/2011 and one sampling campaign during the summer of 2011 at WWTP 'LF'. The first sampling period was a 24 hour observation experiment that took place on December 15, 2010 and the second was a three week long experiment from January to February, 2011. The third sampling period was another three week long experiment from July to August, 2011. For the 24 hour observation, two automatic samplers (American Sigma 900™) were installed, one at the point of influent water (IW) collection and one at the point of biological treated water (BW) collection (Figure (6-2). An aliquot of 250 mL was collected in a 1 L polypropylene bottle every fifteen minutes, 4 times each hour for 24 hours.

During the three week daily sampling periods, we collected daily 24 hour flow-weighted samples (i.e. subsamples of 50 to 100 mL every 400 to 700 m^3, corresponding to similar automatically measured wastewater volume) from three permanently installed refrigerated automatic samplers at the point of IW, decanted water (DW), and BW (Figure 6-2). Field blanks consisted of 1 L polypropylene bottles filled with Milli-Q® water stored and processed under the same conditions as the samples. All samples collected by refrigerated samplers were transported immediately to the laboratory, where a 50 mL sub sample was filtered using a syringe filter (0.2 µm polycarbonate, Nucleopore®) to recuperate the dissolved (i.e. filter-passing) fraction. The filtrate along with an additional 100 mL of unfiltered sample, representative of the total metal fraction, was then acidified with ultrapure HNO_3 (2 %, J.T. Baker Ultrex) and stored in the dark at 4 C° in polypropylene bottles.

3. Analytical methods

Dissolved organic carbon (DOC) was analyzed with an automated analyzer (TOC-5000a, Shimadzu©; ISO 10694**)** and particulate organic carbon (POC) with a Leco© CS-125 after carbonate elimination as described elsewhere (e.g. Schäfer et al., 2002; Table 6-1).

Dried PCP (~300 to 800 mg) and SPM (~30 mg) sample aliquots underwent an acid digestion protocol (HNO_3-HCl-HF) as described by Schäfer and Blanc (2002). All wastewater samples were evaporated to dryness at 70 °C in acid-cleaned PP-tubes (DigiTUBEs®, SCP

SCIENCE). The dry residue was then digested using 1.5 mL HCl (12 M, Merck Suprapur), 0.5 mL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur), 2 mL HF (26 M Merck Suprapur), and 5 mL H_2O_2 (13 M, CHEM-LAB Ultra-pure) at 110 °C for 2 hours in a temperature controlled digestion system (DigiPREP MS®, SCP SCIENCE) using a modified protocol adapted from Schäfer and Blanc (2002). The digested material was once more evaporated to dryness then brought to 14 mL using 150 µL HNO_3 (14 M, Merck Suprapur) and Milli-Q® water. All samples were then stored in the dark at 4 °C pending analysis.

All samples, PCPs, filtered water (dissolved fraction) and SPM for the La Réole site and total and filtered (dissolved fraction) wastewater, were measured for Ag concentrations using ICP-MS (Thermo-Fisher X-series II) with external calibration. The analytical performance of the digestion procedure was assessed using the international certified reference materials effluent wastewater (BCR®-713), river water (SLRS-4, SLRS-5, and NIST-1460). The wastewater reference material BCR®-713 and the river water SLRS-4, SLRS-5, and NIST-1460 are not certified for Ag concentrations, however both wastewater (BCR®-713) and river water (SLRS-4, SLRS-5, and NIST-1460) Ag concentrations measured were consistent (rsd >10 %) between replicates with (n = 15) and without (n = 6) the experiment digestion protocol applied. Concentrations of Ag_P were calculated as the difference between Ag_T and Ag_D concentrations (Buzier et al., 2006).

4. Silver flux estimates

The Ag and SPM concentrations were used to calculate and compare daily fluxes from the WWTPs and in the Garonne River at the La Réole site. Daily discharge data for the Garonne at the La Réole site was provided by Banque-Hydro (HYDRO, 2011) and by Lyonnaise des Eaux for the WWTPs. Based on the assumption that river trace element concentrations and discharge do not vary much during 24 hours under low discharge conditions, daily Ag_P and Ag_D fluxes at the la Réole site and WWTPs were estimated from daily discharges, daily SPM concentrations, and punctual (La Réole site) or daily (WWTPs) measured dissolved Ag concentrations using the commonly applied equation (e.g. Meybeck and Ragu, 1996; Schäfer et al., 2002) as follows:

$$F = C_i \times Q_i \qquad (6.1)$$

where C_i is the Ag concentration associated with individual samples, Q_i is the daily average discharge at the time of sampling, and F is the calculated Ag flux. Concentrations used for estimates of daily Ag fluxes released from the WWTPs during the three week sampling campaign were flow-weighted daily means reducing thereby uncertainties due to variable wastewater processing rates. In addition, weighted average daily Ag fluxes from the WWTPs were estimated for the entire year of 2011 using equations (Equations 6.2 and 6.3) commonly applied to rivers (e.g. Walling and Webb, 1985; Schäfer et al., 2002):

$$F_a = K \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i Q_i}{\sum_{i=1}^{n} Q_i} Q' \qquad (6.2)$$

$$F_d = \frac{F_a}{365} \qquad (6.3)$$

where K is the conversion factor to account for the period of load estimation and measurement units (3600 s h^{-1} × 24 h), C_i is the concentration associated with individual samples, Q_i is the daily discharge at the time of sampling, n is the number of chemical analyses, Q' represents the annual average water discharge, and F_a is the estimated annual flux which was then divided by 365 days to obtain F_d, the weighted average daily WWTP fluxes for the year of 2011. For the purpose of site comparison with other systems, Ag fluxes were also normalized by population (~1,000,000 for the CUB, ~ 4,300,000 for the La Réole site, and ~700,000 for the two WWTPs; INSEE, 2006) to obtain specific fluxes.

As performed in previous studies (Audry et al., 2004b; Coynel et al., 2007a; Lanceleur et al., 2011a), SPM flux (F) values were calculated by multiplying the SPM ($mg.L^{-1}$) and the respective water discharge (Q m^3).

III. Results

1. Personal Care Products

The evaluated PCPs are typically used in private households whereby some specific products were chosen because of the announced Ag content. Detection limits for all products investigated were between 0.002 and 0.005 $mg.kg^{-1}$ depending on product. Only four PCPs out of the 38 analyzed contained Ag concentrations above detection limits. All samples above detection limits were deodorants ("D1", "D2", "D3", and "D4") and belonged to the same brand and collection "Silver Protect" (Beiersdorf AG, 2010). Tested deodorants "D1" and "D2" contained ~ 0.2 $mg.kg^{-1}$, whereas the deodorant "D3" of the same product line with different packaging contained approximately twice as much Ag (~0.4 $mg.kg^{-1}$). This difference possibly originates from differing production charges. Deodorant "D4" showed elevated Ag concentrations comparable to deodorant "D3" (~0.4 $mg.kg^{-1}$). One toothpaste which was sold as "Micro Silver" (LR Health&Beauty Systems GmbH, 2006) was examined, yet, Ag concentrations were below detection limits.

2. Physico-chemical water parameters, SPM concentrations and Discharge in urban wastewater

The environmental parameters of average water temperature, conductivity, pH, POC and DOC are presented in Table 6-1.

Table 6-1. *Water temperature (°C), pH, Electrical Conductivity (EC;µS.cm^{-1}), POC (mg.L^{-1}; %) and DOC (mg.L^{-1}) concentrations for influent, decanted, and biologically treated wastewater.*

Water Type	Water temperature ^{0}C	pH	EC (µS.cm^{-1})	POC* (mg.L^{-1})	POC* %	DOC* (mg.L^{-1})
Influent	15.7±1.5	7.8±0.10	987±188	83±19	40±1.9	29±1.3
Decanted	16.9±2.7	7.8±0.19	993±140	20±8.4	36±5.9	20±7.4
Biological	16.4±2.6	7.6±0.14	964±156	5.3±1.8	44±4.7	11±2.3

*data for POC provided by A. Lanoux and H. Etcheber

The influent SPM concentrations from the daily sampling campaigns (3 weeks in winter and 3 weeks in summer, 2011; Table 6-2) were comparable to the average SPM concentration during a 24 hour period (~150 to 270 $mg.kg^{-1}$; Figure 6-3a; Table 6-1).

Both hourly and daily measurements of SPM concentrations for the 'IW' (hourly: 150±24 $mg.kg^{-1}$; daily: 195±28 $mg.kg^{-1}$; Table 6-1 and 6-2) were up to 10 times higher than the SPM in 'DW' (daily: 40±13 $mg.kg^{-1}$) and 'BW' (hourly: 42±13 $mg.kg^{-1}$; daily: 56±35 $mg.kg^{-1}$). The SPM concentrations in 'BW' did not show a strong daily cycle, however concentrations were momentarily up to 2 times higher during daytime hours (77 $mg.kg^{-1}$, Figure 6-3A) than nighttime hours (~30±12 $mg.kg^{-1}$).

Table 6-2: *Average total (µg.L^{-1}), dissolved (µg.L^{-1}), and particulate (mg.kg^{-1}) Ag, SPM (mg.L^{-1}) and discharges (m^3.d^{-1}) of influent, decanted, and effluent wastewater for daily sampling campaigns during a three week winter dry period and a three week summer rainstorm period.*

Sampling Period	Sample Type	Treatment	Total Ag (µg.L^{-1})	Dissolved Ag (µg.L^{-1})	Particulate Ag (mg.kg^{-1})	Discharge* (m^3.d^{-1})	SPM (mg.L^{-1})
3 Weeks Winter (dry conditions)	Weekday	Influent	1.7±0.48	0.27±0.11	6.9±2.0	98020±22830	202±29
		Decanted	0.29±0.14	0.08±0.04	7.1±5.0	95590±7240	38±16
		Effluent	0.27±0.09	0.07±0.02	11±8.9	91260±22720	34±32
	Weekend	Influent	1.1±0.27	0.22±0.05	3.4±1.0	92120±6510	189±28
		Decanted	0.27±0.13	0.07±0.03	3.9±2.6	92120±6510	41±10
		Effluent	0.23±0.08	0.04±0.01	3.0±1.9	84459±4110	56±35
3 Weeks Summer	<1 mm precipitation	Influent	0.90±0.53	0.09±0.06	4.0±3.1	77630±32980	239±47
		Decanted	0.19±0.10	0.06±0.04	2.6±3.3	75140±26680	67±18
		Effluent	0.10±0.04	0.04±0.02	2.8±2.1	70670±30500	15±10
	>1 mm precipitation	Influent	1.6±0.64	0.10±0.08	5.5±2.4	104680±38720	263±92
		Decanted	0.19±0.10	0.06±0.04	3.1±2.6	103240±33220	49±11
		Effluent	0.19±0.08	0.05±0.05	3.8±1.7	103150±35630	24±14

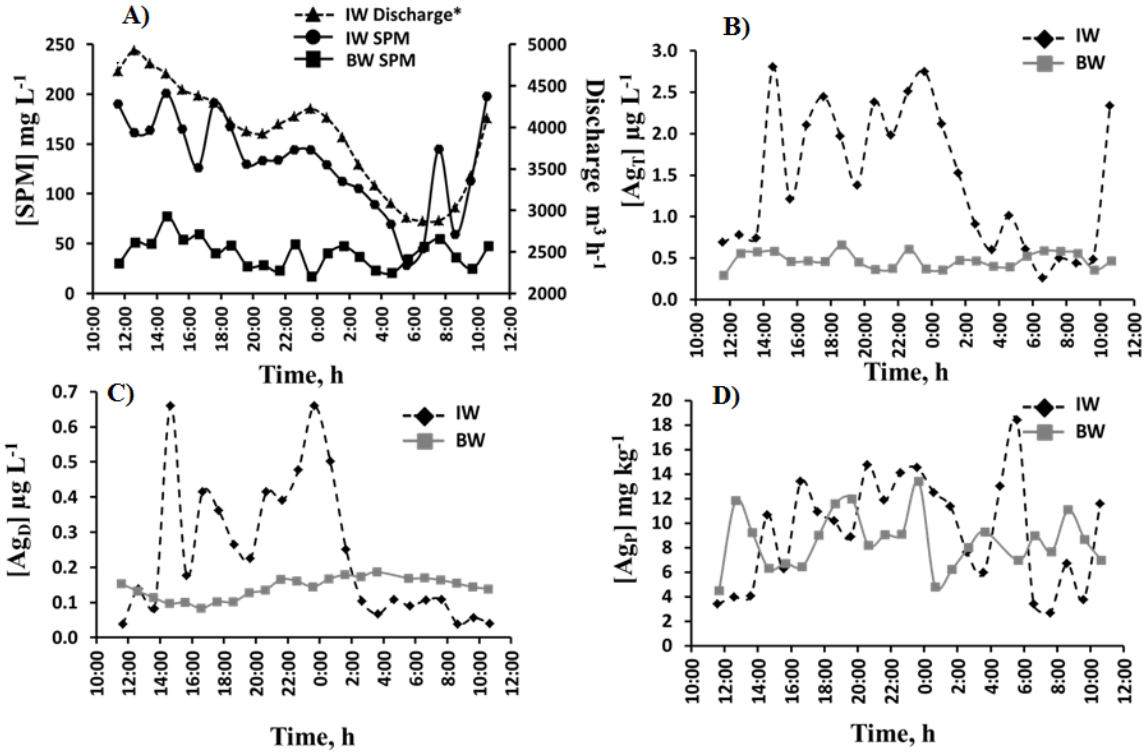


Figure 6-3: *Hourly influent water 'IW' (A) discharge ($m^3.h^{-1}$) and SPM concentrations ($mg.L^{-1}$). Hourly 'IW' and effluent water 'EW' Ag concentrations in the (B) total (Ag_T; $\mu g.L^{-1}$), (C) particulate (Ag_P; $mg.kg^{-1}$), and (D) dissolved (Ag_D; $\mu g.L^{-1}$) fraction.*

3. Hourly Ag concentrations in urban wastewater treatment

The Ag_T concentrations in 'IW' increased up to 4 times higher throughout the daytime hours (~14:30 h) until after 0:00 h where there was a sharp and consistent decrease (up to 10 times lower then daytime hours) until 7:30 h which remained relatively low until 10:30 h (Figure 6-3B). In 'BW', Ag_T concentrations were up to 2.2 times higher at 18:30 h than after 0:30 h. and were were similar to low morning Ag_T concentrations in 'IW' from 5:30 h to 9:30 h (Figure 6-3B). The Ag_D concentrations in 'IW' and 'BW' showed similar trends in hourly variations as 'IW and 'BW' in total concentrations, respectively (Figure 6-3C). However, Ag_D concentrations in 'IW' fell below Ag_D concentrations in 'BW' from 2:30 h to 10:30 h (Figure 6-3C). The Ag_P concentrations in both 'IW' and 'BW' overlapped and ranged from ~2.0 to 18 $mg.kg^{-1}$. In 'IW', Ag_P concentrations did not show a distinct daily cycle during the 24 hours of sampling compared to concentrations associated to total and dissolved fractions.

Highest Ag_P concentrations were measured during the early morning hours between 4:30 h and 5:30 h (Figure 6-3C).

4. Daily Ag concentrations in urban wastewater treatment

The Ag_T , Ag_D , and Ag_P concentrations for 'IW', 'DW', and 'BW' from daily samples taken during 3 weeks in winter (dry conditions) and 3 weeks in summer (dry and rainstorm conditions) are displayed in Table 6-2. During weekdays, under dry conditions, average Ag_T and Ag_D concentrations in 'IW' (ranging from 0.90 to 2.6 $\mu g.L^{-1}$ for Ag_T and 0.14 to 0.55 $\mu g.L^{-1}$ for Ag_D) were up to 2-times greater than measured during the weekends (ranging from 0.23 to 0.6 $\mu g.L^{-1}$ for Ag_T and 0.036 to 0.15 $\mu g.L^{-1}$ for Ag_D) with an average increase of ~32 % and 18 %, respectively (Table 6-2). The calculated Ag_P concentrations behaved differently than Ag_T and Ag_D concentrations. Although Ag_P represented the majority of Ag_T in wastewater, Ag_P concentrations did not vary much when comparing 'IW', 'DW' and 'BW' (Table 6-2). The Ag_P concentrations did not display increasing or decreasing trends with the exception of an increase in Ag_P concentrations in 'BW' during the weekdays. During rain events, Ag_T in 'IW' and 'EW' increased almost 2-fold, where Ag_D concentrations remained in the same range (Table 2). The 'IW' Ag_P concentrations also increased, whereas 'EW' Ag_P remained relatively the same.

5. Dissolved and particulate Ag concentrations in river water (La Réole Site)

Mean Ag concentrations measured at the La Réole site were 0.020 (min 0.0018; max 0.20), 0.001 (min 0.00043; max 0.0051) and 1.0 (min 0.42; max 5.4) for Ag_T ($\mu g.L^{-1}$), Ag_D ($\mu g.L^{-1}$), and Ag_P ($mg.kg^{-1}$), respectively. Minimum and maximum Ag_T concentrations were measured when discharge and SPM were measured at the minimum (96 $m^3.s^{-1}$; 1.4 $mg.L^{-1}$ in September) and maximum (1700 $m^3.s^{-1}$; 435 $mg.L^{-1}$ in November) for the entire sampling year. The minimum Ag_P concentration was measured during the month of June (SPM ~30 $mg.L^{-1}$; discharge ~327 $m^3.s^{-1}$) when the maximum Ag_D concentration was measured. The maximum Ag_P concentration was measured in October when discharge (105 $m^3.s^{-1}$) and SPM (7.0 $mg.L^{-1}$) were relatively low. The minimum Ag_D and maximum Ag_T concentrations both occurred in November.

IV. Discussion

1. Inputs and Sources of Ag from Wastewater

Resulting concentrations of PCPs show that the PCPs labeled as using Ag were in fact the only products containing significant Ag concentrations. It is difficult to assess market and population demand as well as consumption of such products. However, with Ag concentrations in the $mg.kg^{-1}$ range for some products, increases of PCP-sourced Ag into water systems are evident as increased productions of such products persist. Incoming Ag_T and Ag_D Ag concentrations entering the treatment plant during 24 hour cycle show a clear relationship between a period of high activity with high and low peaks during daytime hours (~8:00 h to 6:00 h) and a period of very low activity during night time hours (~00:00 h to 6:00 h) as shown in previous research (Oursel et al., 2013). Total and dissolved Ag concentrations also showed a direct correlation with discharge. If large amounts of Ag were in fact coming from PCPs, it would be expected to see high peaks of Ag in the mornings and evenings when domestic activities increase. Considering the time it takes for influent wastewater to enter the treatment plant (~2-4 h), peaks should appear at ~10:00 h to 12:00 h and again at ~21:00 h to 22:00 h in the evening as we see with the morning Ag_T peak at ~10:30 h in total Ag concentrations (Figure 6-3B). The observed morning peak was in the range of the highest peaks throughout the day and corresponds well with expected peak hour concentrations coming from morning household wastewater. Dissolved Ag concentrations did not show the same high peak at 10:30 h (Figure 6-3C). This suggests that total Ag is being transported with the particles where a peak in SPM is also observed at the same time (Figure 6-3A and 6-3B). Although, Ag_T and Ag_D concentrations were on average higher in the evening than early morning, they were not higher than throughout the day when industrial and workplace activities are also highest. In contrast to the time-dependent variation of total Ag in 'IW', Ag_T and Ag_D concentrations in the 'BW' did not change noticeably during the day. Retention time of the biological treatment process is approximately six to eight hours, over 80 % of the total treatment time. It can then be assumed that concentrations in the 'BW' basin are more or less constant due to long term mixing. This phenomenon results in concentrations that reflect average daily concentrations in 'BW' in contrast to clearly defined hourly concentrations displayed in 'IW'. Therefore, 'IW' and 'BW' values cannot be directly compared.

Daily Ag_T and Ag_D concentrations were clearly less during the weekend than in the middle of the week (Table 6-2). The Ag_P concentrations varied a lot for daily and hourly samples. Concentrations of Ag_T and Ag_D increased with SPM concentrations suggesting that the colloidal fraction may be highly charged. Peak Ag_P concentrations in 'IW' occurred at ~6:30 h during times of very low Ag_T concentrations which suggests a continual presence of diffuse source Ag that is masked during times of high SPM concentrations.

Over 30 % of the known establishments releasing wastewater to the treatment plant reported Ag as one of the potentially hazardous or toxic materials in their wastewater (Lyonnaise des Eaux, 2010). Of this 30 %, all were hospitals, clinics or laboratories (Lyonnaise des Eaux, 2010). The difference between the weekday and weekend Ag_T concentrations (~30 %; see results section) could possibly be the decrease in Ag sources coming from clinics and/or laboratories that are closed or with reduced activity on the weekends.

2. Silver concentrations, removal, partitioning and fluxes

More than 96 % of Ag is transported into the Gironde Estuary by the Garonne River (SPM, Lanceleur et al., 2011a). Average Ag_D concentrations at the La Réole site were three times lower than wastewater effluent (0.06 $\mu g.L^{-1}$). Maximum suspended Ag_P and Ag_D concentrations from the WWTP 'LF' effluent were respectively up to 6-fold (31 $mg.kg^{-1}$; avg. 6.1 $mg.kg^{-1}$) and 20-fold (0.11 $\mu g.L^{-1}$; avg. 0.05 $\mu g.L^{-1}$) higher than those coming from the La Reole site (Ag_P: 5 $mg.kg^{-1}$; avg. 1 $mg.kg^{-1}$ and Ag_D: 0.005 $\mu g.L^{-1}$; avg. 0.002 $\mu g.L^{-1}$). The Ag_P and Ag_D concentrations from treatment plant effluent were over 30 and 50 times higher than those measured in fluvial estuary near effluent outfalls (Ag_P: 0.9 $mg.kg^{-1}$; avg. 0.5 $mg.kg^{-1}$ and Ag_D 0.002 $\mu g.L^{-1}$; avg. 0.0018 $\mu g.L^{-1}$), respectively (Lanceleur et al., 2012). However, in the fluvial estuary (Garonne branch), the discharge is much higher (> 3-fold during low discharge periods) than at the wastewater outfalls. In addition, the fluvial estuary is rich in SPM during low discharge periods due to the seasonal presence of the MTZ. Therefore; with the subtraction of Ag_D through the adsorption to estuarine particles, added sources of Ag_D from wastewater do not change the overall Ag_D concentrations of the fluvial estuary (Garonne Branch) in a measurable way due to the shear abundance of estuarine SPM.

The importance of Ag association with particles during the treatment process is a major factor in its removal explaining the high retention of > 85 % of Ag_T entering the treatment

plant. This removal is linked to its partitioning and high removal of SPM in the decantation processes where Ag concentrations are decreased by ~83 % (±11) after decantation processes and ~4 % (±22) after the biological treatment (Table 6-1). This was also in good agreement with Shafer et al. (1998) where Ag removal was > 94 % also linked to SPM removal. The distribution of Ag between the dissolved and particulate phase of 'IW', 'DW' and 'BW' is shown in Figure 6-4. The Ag_D concentrations on average were ~15 % ('IW') and 25 % (max 56 %, 'BW') of the Ag_T concentrations. Accordingly, the majority of Ag is associated to the particulate phase for influent and effluent.

During wet periods, wastewater discharges entering the WWTP increased by up to 150 % (~180,000 m^3 d^{-1}) and influent Ag_T fluxes increased by ~65 % (Figure 6-4). Influent wastewater at the WWTP "LF" is mixed with rainwater runoff during rain events (~60 %, Deycard et al., 2014, in press) contributing to an increase of Ag from various sources (e.g. atmospheric deposition, outdoor paint applications, industrial site runoff; Purcell and Peters, 1997). The efficiency of Ag removal was not highly affected by the rain events with an average decrease of only 10 % in Ag_T removal (Figure 6-4).

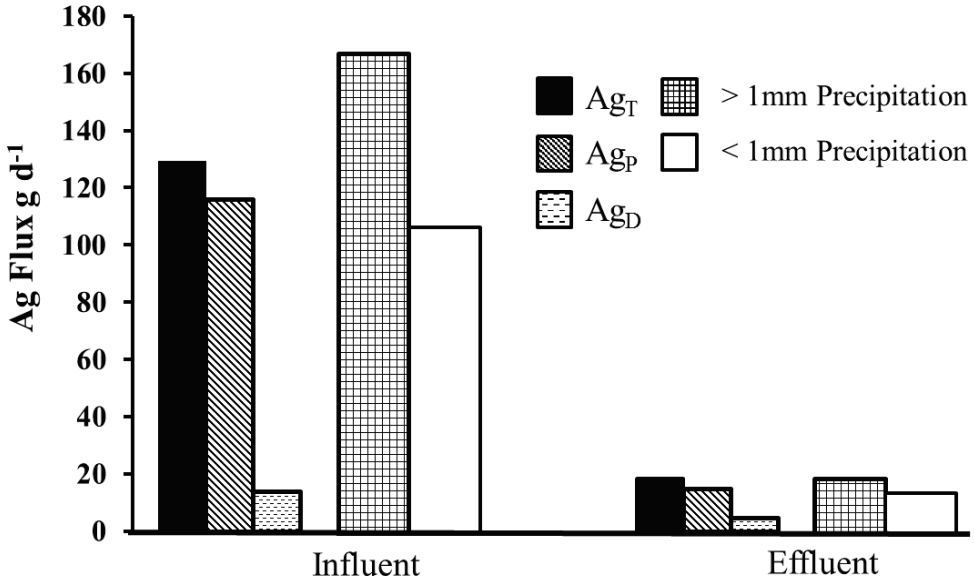


Figure 6-4: *Comparison of daily influent and effluent wastewater Ag_T, Ag_P and Ag_D fluxes ($g.d^{-1}$) during wet periods (> 1 mm of precipitation) and dry periods (< 1 mm precipitation).*

The potential effects of urban wastewater from the CUB on the water quality in the Garonne Branch are probably at maximum during low discharge periods. Average daily WWTP 'LF' Ag fluxes (Ag_T: 18.5 $g.d^{-1}$, max. 48.5 $g.d^{-1}$; Ag_P: 14.9 $g.d^{-1}$, max. 43.5 $g.d^{-1}$; Ag_D 4.6 $g.d^{-1}$, max. 11.5 $g.d^{-1}$; Figure 6-4) compared to the minimum Ag fluxes at the La Réole site (Ag_T: 8.2 $g.d^{-1}$; Ag_P: 0.9 $g.d^{-1}$; Ag_D 4.3 $g.d^{-1}$) potentially contribute over 16 times more Ag_P, and double the Ag_T and Ag_D fluxes.

The flow-weighted average daily Ag_T (16.4 $g.d^{-1}$) and Ag_D (4.1 $g.d^{-1}$) fluxes of effluent from WWTP 'LF' were combined with the second largest WWTP Clos de Hilde ('CH') of the CUB (Ag_T: 6.3 $g.d^{-1}$; Ag_D 4.3 $g.d^{-1}$, unpublished data) to extrapolate and estimate fluxes released by the four smaller WWTPs (additional 30 % of total wastewater rejected into the Garonne Branch) of the CUB (calculated fluxes, Ag_T: 6.3 $g.d^{-1}$; Ag_D 2.4 $g.d^{-1}$). In addition, Ag fluxes coming from the "Jalle River" urban watershed of the CUB, estimated as up to 23 $g.d^{-1}$ (Kessaci et al., unpublished data), also contribute to the urban mass balance of Ag into the fluvial estuary (Garonne Branch, Figure 5). Therefore, the WWTPs from the CUB increase Ag_T fluxes in the fluvial estuary by over 300 % compared to upstream Ag_T inputs (La Réole Site; Figure 6-5). Comparison of these estimated Ag_T fluxes from urban wastewater released into the Garonne Branch with the respective 2011 fluxes at the La Réole Site during periods of low river discharge suggest that the WWTPs can potentially contribute up to ~42 %, 95 % and 72 % to the Ag_T (including Jalle River urban watershed), Ag_P, Ag_D fluxes, respectively, into the Garonne Branch of the Gironde Estuary (Figure 6-5). These findings clearly suggest that during such low discharge periods, urban inputs of Ag modify the respective loads in the Garonne Branch and even change Ag budgets of the fluvial Gironde Estuary, especially during summer rainstorms.

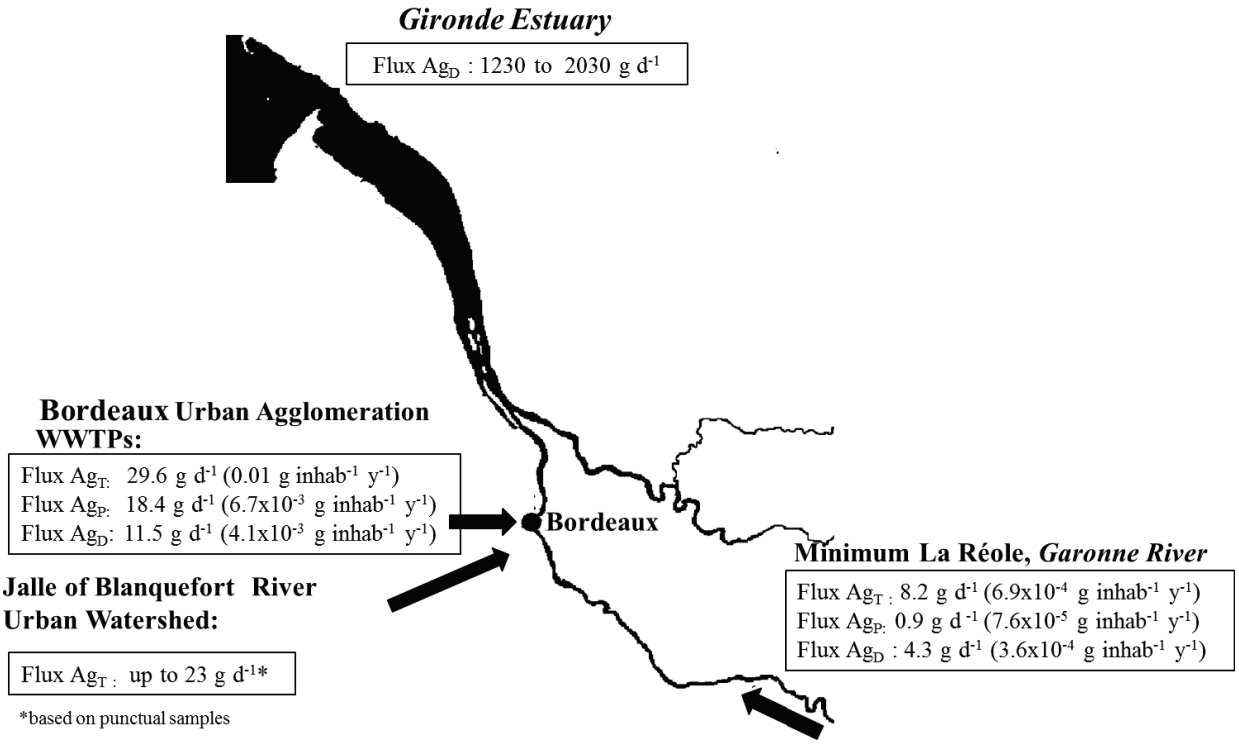


Figure 6-5: *Daily weighted averaged ($g.d^{-1}$) and normalized ($g.inhab^{-1}.y^{-1}$) fluxes of Ag_T, Ag_P, Ag_D released by all wastewater treatment plants of the Bordeaux Urban Agglomeration (CUB) into the Gironde Estuary and the "Jalle de Blanquefort" urban watershed compared to the La Réole site.*

3. Silver dynamics and potential impacts in receiving waters

The particle-water distribution coefficient (K_d), together with SPM concentrations are used to evaluate the particle association of Ag during treatment processes and compared to K_d values along the fluvial estuary. The K_d (unit = $1.kg^{-1}$) is calculated as (Equation 6.3):

$$Kd = \frac{\text{Ag concentrations in particulate matter } (\mu g.\,kg^{-1})}{\text{Ag concentrations in filtrate } (\mu g.\,L^{-1})} \qquad (6.3)$$

The change and range in log K_d for daily wastewater samples are shown in Figure 6-6a. The log K_d values in 'IW' are between 4 and 5 without much change in SPM concentration (<100 $mg.L^{-1}$) or percent of Ag associated to the particulate fraction (<80 %).

The shift in log K_d values (up to 6; Figure 6-6A) observed for 'IW' and 'BW' was attributed to the changed Ag partitioning after 80 % of the SPM was extracted by the decantation step resulting in less particles (smaller and/or more organic-rich) which equilibrate with water. For some days (January 31st, Juillet 30th, and August 6th) this reduction in SPM also reduces the percent Ag in the particulate fraction. However, this is not the case for all days, where the remaining particles are highly charged despite a decrease in SPM. Weekends or weekdays was not the defining factor in log K_d differences for 'IW' or 'EW'. However, these differences are more likely due to the known inherit physical and chemical variability of wastewater from a mix of continually changing influences (e.g. environment, sources, climate, treatment variability and conditions). The flocculation of Ag with organic-rich colloids (Table 6-1) could also play a role in increasing log K_d values after treatment. Addition of the $FeCl_2$ flocculating agent in the treatment process could possibly add Cl^- which is not removed with sludge. In that case, chloride complexation would fix log K_d at low levels around 4 (Figure 6-6A) due to the competition between flocculation and chloride complexation.

The K_d variable of samples collected near the WWTP outfall (Bordeaux, Figure 6-6B) remained stable with increases of SPM. This shows that dissolved (filter passing) Ag ions from the WWTP discharge are most likely taken up with the highly particle charged MTZ. Furthermore, the likely path of Ag_D ions exiting the treatment plant into the fluvial estuary is highly dependent on hydrological conditions. During periods of low discharge and the presence of the MTZ, available Ag ions will most likely adsorb immediately onto available particles (Davis and Leckie, 1978; Smith and Flegal, 1993) preventing efficient Ag_D addition as would be expected in the absence of the MTZ. The estuarine cycle of particles implies mixing with brackish water, resulting in desorption of the Ag that was once adsorbed onto particles due to AgCl complexation ($AgCl^0$, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, and $AgCl_4^{3-}$). Past studies have shown non-conservative behavior in Ag distribution with 60 to 70 % of Ag_P in freshwater desorbed by chloro-complexation (Lanceleur et al., 2012). Even though the complexation of Ag^+ and Cl^- increases dissolved Ag concentrations, a large majority of Ag is still associated to the particulate phase, especially in turbid systems (Lanceleur et al., 2011B).

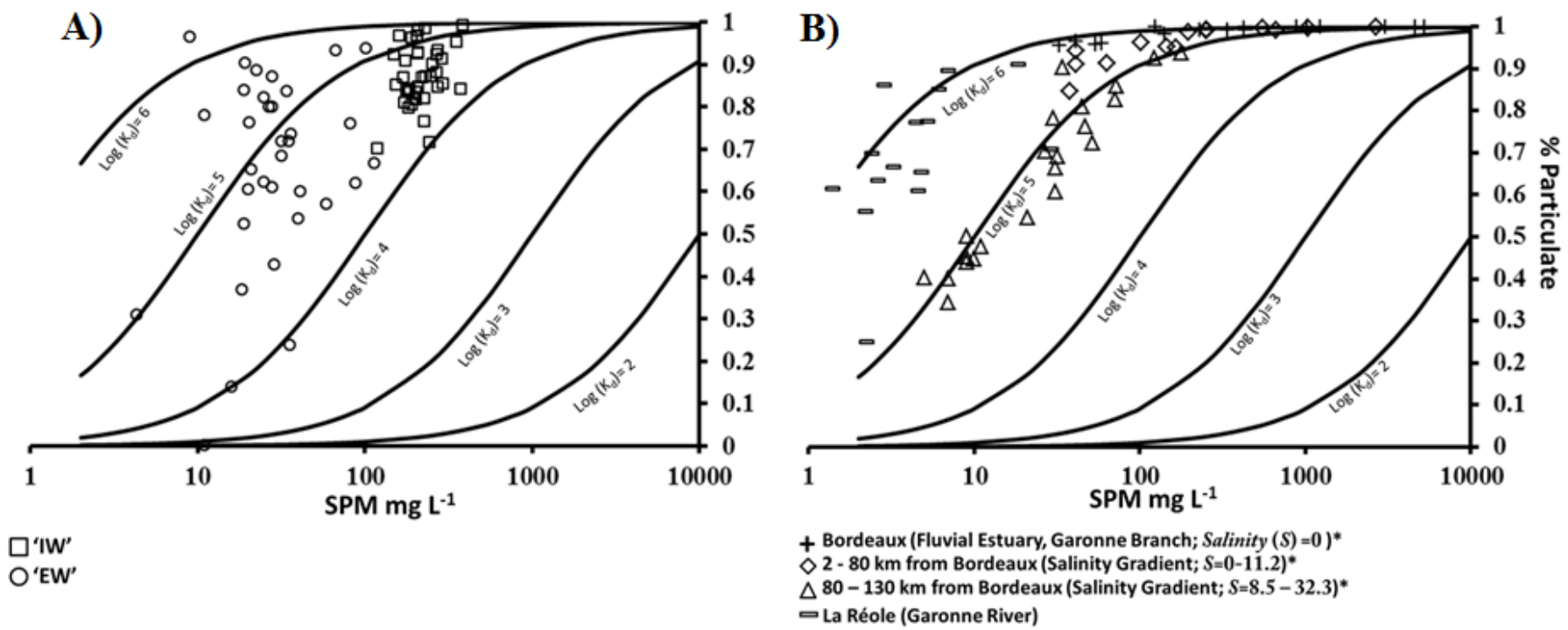


Figure 6-6: *Percent of Ag bond to particles as a function of SPM concentrations (mg.L^{-1}) for different Log (K_d) values varying from 2 to 6 for (A) the treatment plant Louis Fargue 'IW'(squares) and 'EW'(circles) and (B) sampling site near treatment plant outfall (plus signs), 2 to 80 kilometers from Bordeaux (diamonds), 80 to 130 kilometers from Bordeaux in the Gironde Estuary (triangles), and the La Reole site (minus signs) at the tidal limit ~70 kilometers upstream from Bordeaux.*

This is a contrast with the La Reole site, where the log K_d is controlled by SPM with an increase in percent particulate and SPM (Figure 6-6B with higher river discharge. High river discharge that contributes to the erosion of upstream sediments (including the trace metal-contaminated Lot River sediments, Coynel et al., 2007) which are relatively high in Ag (Lanceleur et al., 2011a). The log K_d variable (~5) and particulate bound Ag (~30 %) continue to decrease as salinity increases further in the reaches of the estuary (Figure 6-6B) where exists the competition between SPM (solid sorption sites) and Cl^- (dissolved complexation) throughout the salinity gradient. The balance shifts towards dissolved as salinity increases where the rapid exchange between water and particles, precipitation, and sorption onto particles with organically complexed Ag is displayed as the difference in log K_d throughout the salinity gradient (Figure 6-6B).

The salinity of brackish and marine waters greatly affects the chemical behavior of Ag (Luoma et al., 1995; Barriada et al., 2007) because of its high capacity to form complexes with the chloride ion Cl^- where higher concentrations of cholor-complexed Ag dominate ($AgCl^{2-}$; 16 %, $AgCl3^{2-}$; 15 %, $AgCl4^{3-}$; 68 %; Cowan et al., 1985). Therefore Ag_D concentrations have the potential to increase with salinity in the fluvial estuary, due to the release of Ag transported on particles (Luoma et al., 1995). The low polarity of these complexes facilitates their diffusion across biological membranes (Engel et al., 1981; Luoma et al., 1995) and may account for the strong bioaccumulation of Ag in aquatic organisms

The possible direct uptake and bioaccumulation of dissolved monovalent Ag released directly from WWTP effluent as a toxin is a concern in the vicinity of outfall areas during times of low discharge and the absence of the MTZ. Discharges of Ag_P from wastewater outfalls can also potentially settle and accumulate in sediment increasing long-term Ag budgets. In fact, sediments represent temporary contaminant reserves and may become important secondary sources due to delayed contaminant release by i) early diagenetic processes (e.g. Audry et al., 2006), ii) floods (Rivera-Duarte and Flegal, 1997), iii) dredging (Gobeil, 1999) and/or iv) the erosion of cleaner surface sediments long after Ag inputs are reduced or stopped altogether (Foxgrover et al., 2004). Furthermore, the potential impact of sediment-bound Ag may be enhanced by the formation of neutral and potentially lipophilic species AgCl (aq) and AgHS (aq).

In the presence of the MTZ, extremely limited light penetration into the water column efficiently inhibits photochemical processes and primary production (Irigoien and Castel, 1997). However in the downward estuary, near the estuary mouth, typical SPM concentrations (< 10 $mg.L^{-1}$; Dabrin et al., 2009; Strady et al., 2009) allow for efficient primary production. Phytoplankton plays a key role in the ocean water column distribution of downward Ag transport and the release of Ag with re-mineralization at depth (Martin et al., 1983; Tappin et al., 2010). Contaminant accumulation in phytoplankton (e.g. Cd; Boutier et al., 2000; Strady et al., 2011b) and transfer via the trophic pathway was separated to be the major importance for the contamination of economically and culturally relevant bivalves (e.g. oysters). Similar estuarine behavior and accumulation of Ag in wild oysters (Lanceleur et al., 2011b) including Ag distribution in different organs (organo-tropism; Lanceleur et al., unpublished data) strongly suggests that Ag accumulation in phytoplankton may contribute to the extremely high Ag levels found in wild oysters observed in the Gironde Estuary (Chiffoleau et al., 2005; Lanceleur et al., 2011b). However, at this time, little is known about the indirect bioaccumulation of Ag from phytoplankton and future studies in this area are needed.

V. Conclusions and perspectives

This work gives a summary of the approximate Ag concentrations in common household PCPs and a detailed overview of Ag concentrations, partitioning and distribution in influent and effluent wastewater. We have shown that relatively high Ag_T concentrations enter the treatment plant with a general fluctuation throughout the day (increasing during the day) and week (decreasing on the weekends). High morning peaks could suggest a source Ag from household PCPs, while overall daily and weekly sources are most likely dominated inputs from hospitals and other healthcare establishments. Despite the high metal removal of Ag_T during the treatment process, the effluent concentrations of the WWTP exceeded common background concentrations in the Gironde fluvial estuary making it an efficient urban tracer. Furthermore, the relative contribution of urban Ag inputs into the Garonne Branch is at maximum during low discharge periods. In addition, a strong complexation with Cl^- and organics might only increase available Ag concentrations in solution in the salinity gradient.

Scientific research at this time is highly focused on nanotechnology using Ag because of its novel physicochemical properties. However, these properties may also cause adverse effects (e.g. reduction in activity) to the bacterial populations used in wastewater treatment systems and at this time very little is known in regards to this potential impact. It is clear that the effects of wastewater Ag concentrations and bioavailability with changing estuarine chemistry and hydrological conditions, as well as, the contribution of urban Ag to coastal contamination need further investigation.

Bilan du chapitre

Ce chapitre présente un bilan des concentrations de Ag contenu dans les produits de soins (PCP) ménagers communs ainsi que leur influence probable sur les concentrations d'argent dans les eaux usées par l'examen d'un cycle de 24 heures quotidien. De plus, ce chapitre donne une revue détaillée des concentrations de Ag dans les eaux usées entrant et sortant, ainsi que de la partition, de la distribution et de l'impact potentiel lorsque les effluents traités pénètrent dans la branche de la Garonne de l'estuaire fluvial de la Gironde.

Les résultats de ce chapitre ont montré et débattu ce qui suit:

- ✓ Des concentrations totales de Ag relativement importantes pouvant aller jusqu'à ~2.8 $\mu g.L^{-1}$ entrent dans la station d'épuration au cours d'un cycle quotidien et hebdomadaire qui montre une diminution lors des weekends et des pics matinaux importants qui peuvent indiquer une source de Ag dans les PCP des ménages, alors que les autres sources quotidiennes et hebdomadaires sont plus certainement issues des hôpitaux et autres établissements de santé.

- ✓ Les concentrations de Ag entrant des stations d'épuration sont supérieures aux concentrations normales d'un facteur de 30 en ce qui concerne Ag dissous et de 50 en ce qui concerne Ag particulaire dans l'estuaire fluvial de la Gironde. Ag est donc un excellent traceur urbain.

- ✓ Lors des périodes humides, les débits d'eaux usées entrant dans les stations d'épuration peuvent augmenter de 150 % et les flux entrants totaux de Ag d'environ 65 %. Cependant, l'efficacité de l'élimination de Ag n'est pas particulièrement touchée par les pluies avec une diminution moyenne de seulement 10 % dans l'élimination d'argent total.

- ✓ Ag particulaire compte pour plus de 96 % du total de Ag dans la Garonne alors que la concentration de Ag particulaire peut ne représenter que 56 % de Ag total dans les effluents sortant des stations. Cela peut signifier que Ag dissous est fortement adsorbé par les particules à l'intérieur du bouchon vaseux qui peuvent être transportées en aval de l'estuaire puis remobilisé sous forme dissoute dans le gradient de salinité.

- ✓ La comparaison des flux estimés de Ag dans la branche de la Garonne en provenance des eaux usées urbaines et des flux respectifs de 2011 sur le site de La Réole lors des périodes de faible débit du fleuve montre que les stations d'épuration peuvent

potentiellement contribuer à hauteur de ~42 % de Ag total, 78 % de Ag particulaire, et 72 % des flux de Ag dissous dans la branche de la Garonne de l'estuaire de la Gironde.

Ces résultats montrent clairement que lors de périodes d'étiage prononcé, les apports urbains de Ag modifient les charges respectives dans la branche de la Garonne, et modifient même les flux de Ag de l'estuaire fluvial de la Gironde, en particulier lors des pluies d'orage d'été. La stabilisation de Ag dissous sous forme de complexes chlorinés augmente fortement les concentrations de Ag biodisponible dans le gradient de salinité. Des apports importants de Ag dans les stations d'épuration et dans les écosystèmes aquatiques posent un problème sanitaire à long terme, en raison de ses propriétés antibactériennes qui pourraient entraîner des multi-résistances des colonies bactériennes et ainsi peser sur l'efficacité des procédés biologiques des STEP. Les effets des effluents d'eaux usées sur les concentrations et la biodisponibilité de Ag sous des conditions chimiques et hydrologiques changeantes dans l'estuaire devront faire l'objet de futures recherches.

CHAPITRE 7

QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE ET BIODISPONIBILITE POTENTIELLE DES ETM D'ORIGINE DES BOUES ET SABLES URBAINS EN PROVENANCE DES STATIONS D'EPURATION MUNICIPALES (CUB, FRANCE).

Introduction

L'utilisation des boues d'épuration dans l'agro-industrie présente de nombreux avantages économiques pour celle-ci et améliore sensiblement les propriétés physico-chimiques des sols (e.g. augmentation des nutriments, de la capacité d'échange des cations, apport d'ions échangeables Ca^{2+} et Mg^{2+}, Soon et al., 1978; Tiffany et al., 2000). Cependant, avec jusqu'à 90 % des métaux enlevés lors de la décantation des particules au cours du traitement des eaux (Deycard et al., 2014), les boues représentent des réservoirs et des sources importantes d'ETM.

Le rapide développement des activités industrielles et agricoles a entraîné une augmentation parallèle de l'usage de produits chimiques qui contiennent des ETM, dont l'impact sur l'environnement a évolué de manière importante au cours des dernières décennies (e.g. Louma et al., 1995; Lanceleur et al., 2011a).

Les ajouts excessifs de métaux d'origine anthropique dans le milieu côtier/aquatique par apports indirects (écoulements agricoles, contamination des nappes phréatiques) pourraient à terme induire des modifications de sa chimie et de sa biologie (e.g. Luoma et al., 1995; Lanceleur et al., 2012). De plus, de la même façon que les eaux usées, les boues d'épuration contiennent beaucoup de matière organique facilement dégradable (Hani, 1991; Jakubus and Czekala, 2001), qui influence les processus physiques, chimiques et biologiques (e.g. respiration microbienne, oscillation redox, mélange, processus de sorption) des eaux et des sols récepteurs (Masson et al., 2009). La mobilité et la réactivité des ETM dans les boues (e.g. taux de libération, biodisponibilité potentielle) sont d'autant plus intéressantes que des études de toxicité ont montré que la pollution par les métaux dans les milieux aquatiques peut avoir des effets sur l'écosystème après que les sources de pollution ont été supprimées (e.g. pollutions remobilisées issues d'un effort de remédiation et/ou de l'érosion de sols contaminés; Rozan et al., 2001; Flegal et al., 2007).

Bien que certaines études aient montré une baisse générale de la teneur en carbone organique et en métaux dans les estuaires qui drainent les agglomérations urbaines, en raison d'une amélioration des performances des usines de traitement des eaux (Buzier et al., 2006; Vink et Meeussen, 2007; Rodriguez-Garcia et al., 2011), cette baisse est parfois compensée par des écoulements de sols agricoles hautement chargés lors d'inondations, un phénomène préoccupant en raison des changements climatiques globaux. Christensen et Christensen

(2003) estiment qu'une augmentation des précipitations dépassant le 95ème percentile est très possible en de nombreuses parties de l'Europe, ce qui signifie que des épisodes d'inondations sévères pourraient se produire plus fréquemment malgré une tendance générale à des conditions estivales plus sèches. Ceci induit un risque accru de lixiviation des contaminants stockés dans les sols ou les boues.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les huit ETM classés prioritaires par l'EU (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, et Zn) et Ag, dans les boues et sables d'épuration provenant des deux stations de traitement des eaux Louis Fargue et Clos de Hilde, en adressant les points suivants:

1) la variabilité (e.g. en fonction des saisons, des sources, de l'usine de traitement) des concentrations en ETM dans les boues et les sables,
2) l'impact potentiel des ETM contenus dans les boues et sables a) en comparant les concentrations ETM avec les valeurs d'évaluation de qualité préalablement publiées/établies (par exp. SEQ, 2003, GEODE, 2011, TEC/PEC, 2010, et les valeurs de bruit de fond locales) b) en produisant un bilan de masse de ETM dans les sables et boues, et
3) la biodisponibilité potentielle des ETM d'origine anthropique les plus abondants et/ou importants localement (Ag, Cu, Cd, Pb, Zn) au moyen de leur spéciation solide.

I. Trace element content and variability in wastewater sand and sewage sludge

1. Sand and Sludge discharge from the wastewater treatment plants

Up to over 90 % of sewage trace elements removed through the treatment process of wastewater are retained in the sand (~10 %) and the sewage sludge (~80 %). The amount of sand and sludge is quantified at the time it is transported from the treatment plant site. Dates and times of sand and sludge transport varied as seen in Figures 7-1A and 7-1B. Sand transport did not occur at WWTP 'LF' during the months of December and February, resulting in a higher measured discharge of sand in January and March, respectively. Therefore, the monthly average of sand was calculated. The monthly average of sand generated from the two WWTPs was ~9.9 T.month^{-1} and 10.9 T.month^{-1} and sand discharge for the entire year was ~120 T and ~125 T for WWTP 'LF' and WWTP 'CH', respectively. Whereas, the monthly average sludge generated was ~330 T.month^{-1} and ~240 T.month^{-1}, with a yearly total of ~3 900 T and ~2 600 T for WWTP 'LF' and WWTP 'CH', respectively.

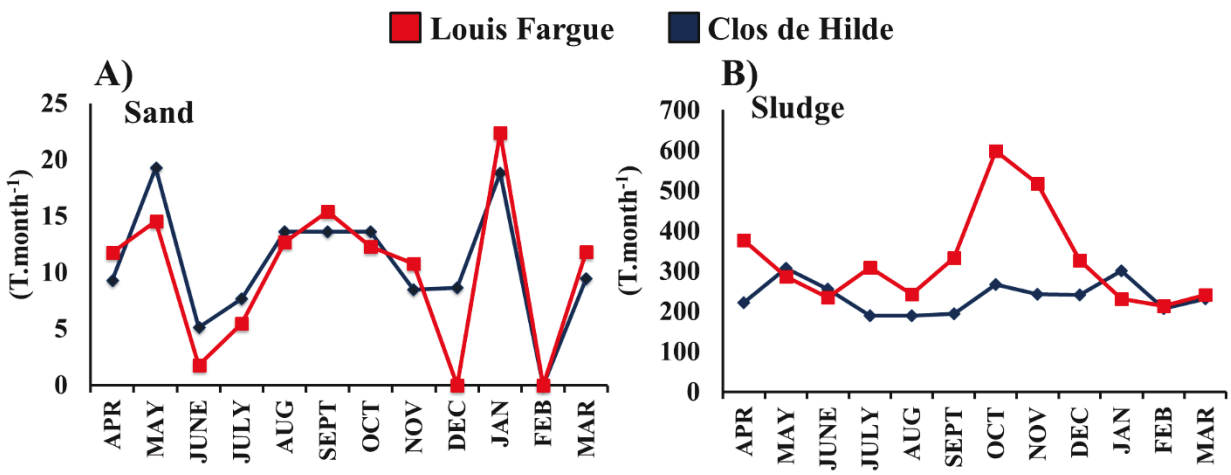


Figure 7-1: *Discharge (recovery/quantities) of (A) sand (T.month^{-1}) and (B) sludge (T.month^{-1}) from the treatment plants Louis Fargue and Clos de Hilde.*

The sand will be used for making cement and/or road materials. The sludge will be either transformed into compost and fertilizer and/or in cases of environmental risk (i.e. regular testing for trace elements reveal levels are above the national legal limit of concentrations for use in agriculture; Arrêté 08/01/1998), it will be incinerated. If the sludge is incinerated, the

remaining ash residue is then recycled and used in road and construction materials. In 2013, as little as 37 T of sludge from all WWTPs in the CUB was incinerated simply due to an internal decision by Lyonnais de eaux to compost the majority of sludge (Figure 7-2).

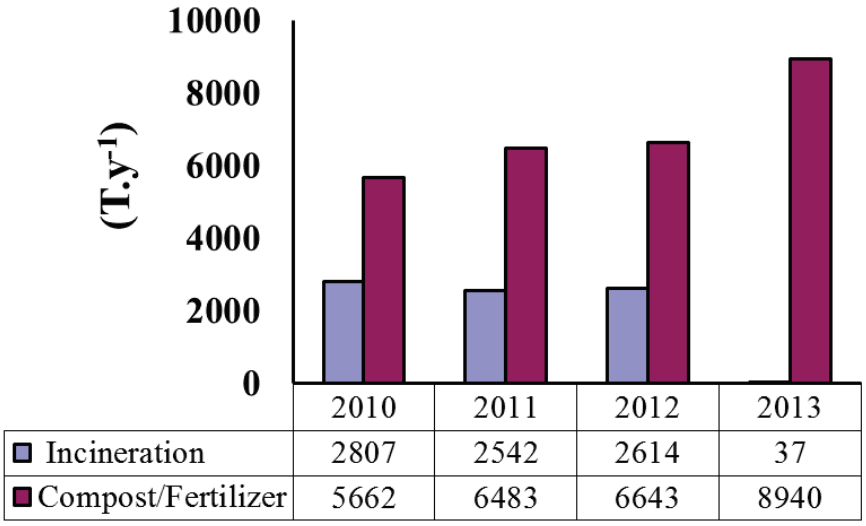


Figure 7-2: *Destination of sewage sludge collected from all six WWTPs in the CUB from 2010 to 2013 (Lyonnaise des eaux, unpublished data).*

In addition to the sewage sludge and sand, the accumulation of sewage sediments that build up in the pipes of the treatment plant Louis Fargue also contribute to an output of trace elements coming from the WWTP. Approximately, twice a year, the pipes at the WWTP 'LF' are cleaned mechanically which produces a pipe residue. Once the pipes are cleaned, the residue is separated by large and fine particles. The finer particles are reintroduced into the treatment process with the untreated IW, whereas the large particles are treated with the sand and integrated into construction materials. The annual pipe residue discharge is not quantified.

Because WWTP particulate matter is typically very high in organic carbon (POC; ~40 %; see Chapter 4, 5 and 6), the POC (%) in the sewage sludge was also measured. Through the in-plant sludge digestion processes, the average % POC of decanted sediments is reduced by half (from ~40 to ~ 20 %). Sewage sludge POC did not vary much between WWTPs (WWTP 'CH':~27 % ±2.2; WWTP 'LF' ~25 % ±4.8; Figure 7-3). However, there was a reduction in POC in sludge at the WWTP 'LF' of ~10 % weight (i.e. nearly by half) during the month of May and the autumn months of September and October (Figure 7-3).

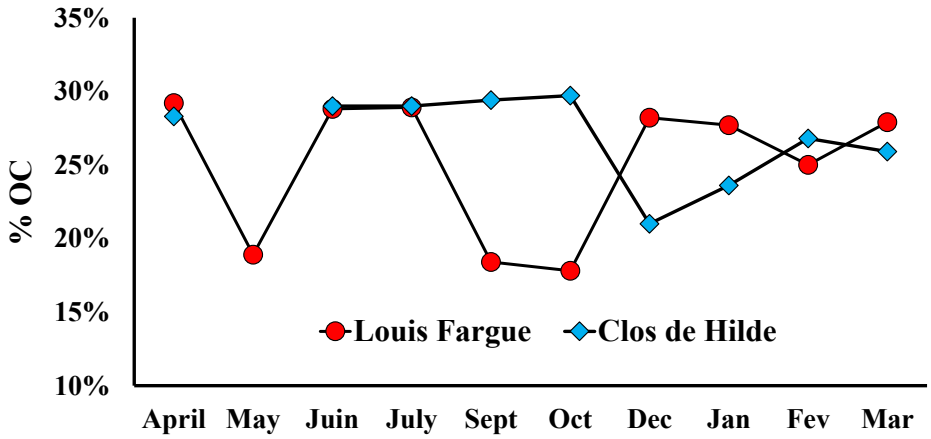


Figure 7-3: *Weight percent POC in the sludge at WWTPs Louis Fargue (red color) and Clos de Hilde (blue color).*

2. *Sand and Sludge trace element concentrations*

Average trace element concentrations ($mg.kg^{-1}$) for sand and sludge for both wastewater treatment plants in order of abundance were similar to wastewater concentrations as follows: Hg (Figures 7-3A and 7-3B, Table 7-1) < Cd (Figures 7-4A and 7-4B, Table 7-1) < Th (Figures 7-4A and 7-4B, Table 7-1) < Ag (Figures 7-4A and 7-4B, Table 7-1) < As (Figures 7-4A and 7-4B, Table 7-1) < Ni (Figures 7-4C and 7-4D, Table 7-1) ≤ Cr (Figures 7-4C and 7-4D, Table 7-1) < Pb (Figures 7-4C and 7-4D, Table 7-1) < Cu (Figures 7-4C and 7-4D, Table 7-1) < Zn (Figures 7-4C and 7-4D, Table 7-1). Average trace element concentrations were ~2 (Pb, Ni, and Hg) to 8 (Cu)-fold higher in sewage sludge than in the sand (Figure 7-4A through 7-4D, Table 7-1).

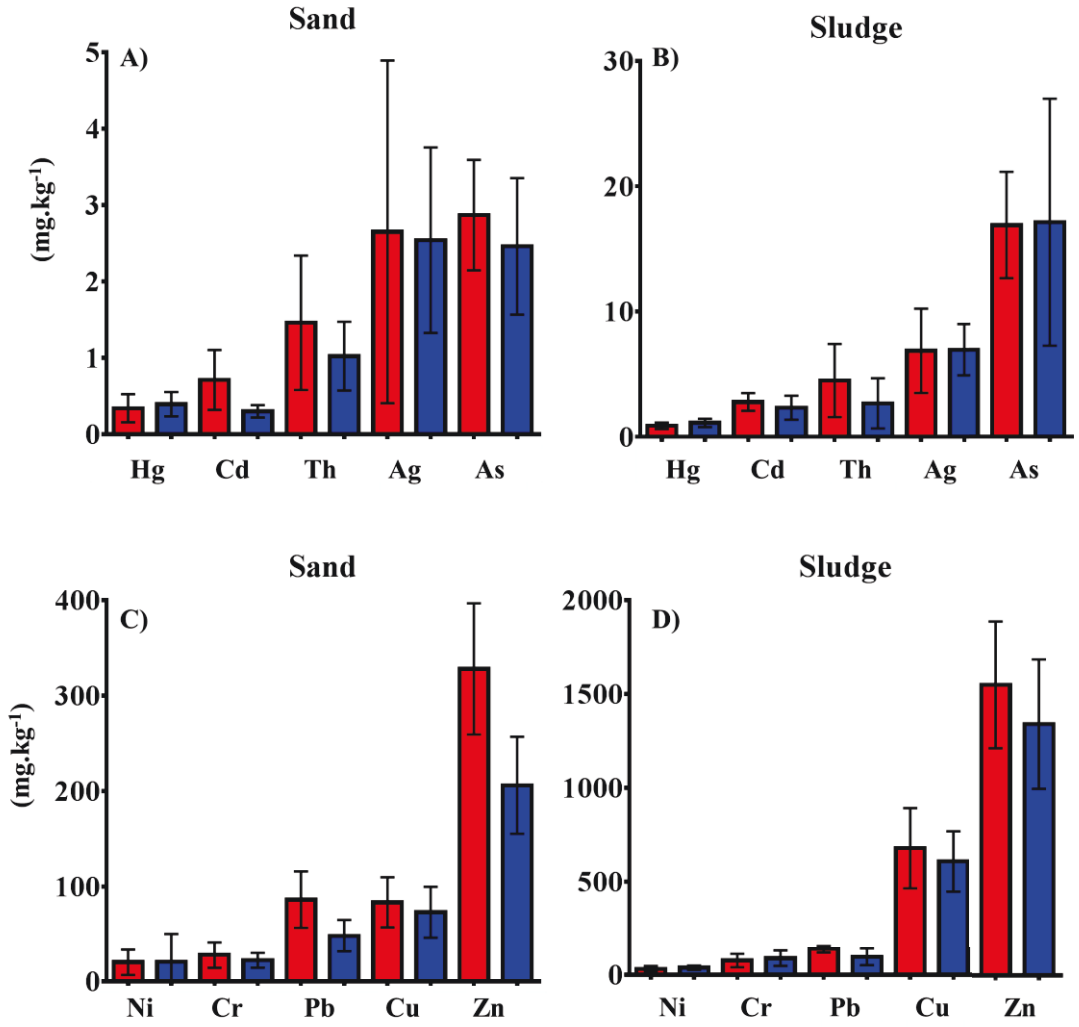


Figure 7-4: *Trace element concentrations for wastewater sand (A & C) and sludge (B & D) from the wastewater treatment plants Louis Fargue (denoted by red color) and Clos de Hilde (denoted by blue color) for the monthly 2012-2013 sampling period.*

Table 7-1: *Local background trace element concentrations (mg.kg^{-1}) in sediments and French limits for sludge use in agriculture (Arrêté 08/01/98) compared to trace element concentrations (mg.kg^{-1}) in wastewater sand, sludge, sludge compost, and pipe residue.*

Trace Element (mg.kg^{-1})	Local Background	Legal Limits	Sand	Sludge	Compost	Pipe Residue
			Avg.	Avg.	Avg.	Avg.
Hg	0.04	10	0.34	1.0	0.43	0.37
Cd	0.5	10	0.51	2.6	0.67	0.5
Th	14	nd	1.3	3.6	1.3	1.6
Ag	0.51	nd	2.6	6.9	1.2	0.67
As	19	nd	2.7	17	3.7	2.9
Ni	51	200	20	34	13	6.4
Cr	114	1000	25	81	21	24
Pb	34	800	67	120	69	58
Cu	28	1000	78	650	120	89
Zn	220	3000	270	1450	300	498

Sewage sludge from the wastewater is taken to the Terralys composting site located in Martillac where it is composted onsite into organic fertilizer. One-time random compost samples (three replicates) were collected from the Terralys site in October 2013 and analyzed using sampling and protocol procedures outlined in Chapter 3-I.5. In addition, one-time samples (three replicates) of the pipe residue were collected at WWTP 'LF' in April 2012. Trace element concentrations in compost and pipe residue are presented in Table 7-1. In order of abundance, trace element concentrations were as follows: Hg < Cd < Th < Ag < As < Cr < Ni < Pb < Cu < Zn. All trace element concentrations for both the compost and the pipe residue reflected concentrations similar to wastewater sand.

It is important to compare trace element inputs from solid discharge (i.e. sand, sludge) with the use of expected natural background concentrations in local sediment (Kessaci et al., unpublished data; Table 7-1) and current national legal limits of concentrations allowed for sludge integration into agriculture soils (Arrêté 08/01/98) to assess potential risks to environmental quality. The natural background concentrations were obtained through the analysis of a local stream (La Jalle de Blanquefort) sediment core (492 cm in depth) acquired during a sampling campaign in March of 2012 as part of the master research of Camille Beapin (2012) and will be presented in the doctoral work of Kahina Kessaci (Kessaci, in

preparation). The site was chosen because of the riverbed's disposition for high sediment accumulation and the absence of the tidal dynamics of the Gironde Estuary.

Trace element concentrations measured during the 2012-2013 sludge and sand sampling campaign included Thorium (Th) because it is mostly related to geogenic sources and is used to normalize other trace elements concentrations to correct for grain-size effect (see below section II.2; Larrose et al., 2010) in the Gironde Estuarial system. Average Th concentrations from both WWTPs in sand and sludge were up to ~11 and 4 times lower than natural background concentrations, respectively. Lower Th concentrations could be either the result of the separation of grain size during the filtration of sand (large particles) and decantation of particles in sludge (primarily fine particles) or the mineral composition in the sand and sludge is different from the local watershed background. Low Th is also partly due to high POC.

It has been estimated that the annual shift of material worldwide by human activity is 57 000 Mt (million tonnes) which is almost 3 times higher than the transport by rivers to the oceans (22 000 Mt; Douglas and Lawson, 2001). Construction of the built environment typically requires the transport and/or net import of materials from a wide catchment or internationally inducing geochemical signatures in urban particles very different from those in local geologic substrate.

Trace element concentrations in sewage sludge (Table 7-1) were higher than the local geochemical background concentrations (Kessaci et al., unpublished data; Table 7-1) by a factor of 30 for Cu and Hg, 15 for Ag, between 3 and 7 for Zn, Cd and Pb, and less than 1 for Ni, Cr and As. The measured sludge concentrations were below the upper limits of trace element concentrations permitted by French regulation regarding sewage sludge use in agricultural soils (Arrêté 08/01/98; Table 7-1). These results suggest that the composting of pure sewage sludge dilutes trace element concentrations by the addition of vegetal debris by ~40 % (Pb) to up to 80 % (As, Ag, Cu, and Zn). Furthermore the measured compost and pipe residue concentrations (Table 7-1) for all trace elements defined were below the upper limits defined by French regulations for agricultural use (Arrêté 08/01/98, Table 7-1). Therefore, composting of sewage sludge material provides an indirect reduced-impact alternative for disposing of sludge waste into the environment compared to direct high-impact disposal such as direct sludge application. According to Terralys, there are many large scale agricultural operations applying pure sewage sludge to their fields (source and sites remained

confidential). Therefore, depending on i) the amount and ii) the speciation and potential bioavailability (see section II.3) of each element, the accumulation of trace elements with direct land application should be taken into consideration and remains an environmental concern. Such considerations are especially true for emerging contaminants such as nano-metals (e.g. manufactured nano-particles; Fabrega, 2011).

II. Sand and sludge quality assessment

1. Environmental quality indicators

To assess the WWTPs sewage sludge quality, the trace element concentrations measured monthly have been compared to indicators of sediment and soil environmental quality: SEQ-EAU (Agences de l'Eau, 2003 ; see Chapter 3-II.3), GEODE (sediment Port de Rouen, see below) and sediment quality guidelines using the threshold effect concentrations (TEC) and the probable effect concentration (PEC; Mac Donald et al., 2000; see below).

a) The GEODE established two levels of trace elements of sediment in the marine and estuarine environment (Level 1 and Level 2) for the Arrêté du 14 juin 2000 (Table 7-2). Level 1 defines the level of sediment trace element concentrations under which the potential impact of dredging and immersion is considered neutral or negligible. Level 2 defines the level above which immersion might be prohibited until further investigation *(Arrêté du 14/06/2000).*

Table 7-2: *Trace element concentrations in marine/estuarine sediments classified by the GEODE as Level 1 and 2 contamination (Arrêté du 14/06/2000).*

Contaminant (mg.kg^{-1} of dried sediment)	**Level 1**	**Level 2**
Hg	0.4	0.8
Cd	1.2	2.4
As	25	50
Ni	37	74
Cr	90	180
Pb	100	200
Cu	45	90
Zn	280	550

b) The TEC (below which adverse effects are not expected to occur in freshwater ecosystems) an the PEC (above which adverse effects are expected to occur more often than not in freshwater ecosystems) are a result of a consensus-based sediment quality guidelines made to provide a basis for predicting the presence, absence and frequency of sediment toxicity, and used in making detailed sediment quality and ecological risk assessments (Table 7-3, Long and MacDonald 1998).

Table 7-3: *Trace element concentrations from freshwater sediment quality guidelines TEC and PEC (Mac Donald et al., 2000).*

Contaminant (mg.kg^{-1} of dried sediment)	**TEC**	**PEC**
Hg	0.18	1.1
Cd	0.99	4.9
As	9.8	33
Ni	23	49
Cr	43	110
Pb	36	130
Cu	32	150
Zn	120	460

Sand

Mercury concentrations in sand are not defined by the SEQ system, however were above the TEC and GEODE Level 1 limits while being below the PEC and GEODE Level 2 limits. Cadmium concentrations in sand generally qualified for good to excellent quality with acceptable quality above GEODE Level 1 and TEC limits only at WWTP 'LF' during the months of September and October (Figure 7-5). Currently, are no quality references for Ag to understand the level of Ag concentrations in wastewater sand and environmental quality (Figure 7-5). However, it can be derived from this data that Ag concentration in wastewater sand is generally higher at WWTP 'CH' with an increase during the summer months from June to October (Figure 7-5). The period of June through October is typically associated to short, but intense, summer rainstorms. Therefore, it can be inferred that a higher fraction of sediment and sand from runoff will enter the treatment plants. Furthermore, trace element concentrations in sand are expected to be higher at WWTP 'LF' than WWTP 'CH' during rain events due to the higher percentage of "mixed" (e.g. rainwater with domestic and industrial effluent) wastewater entering the facility (see Chapter 5).

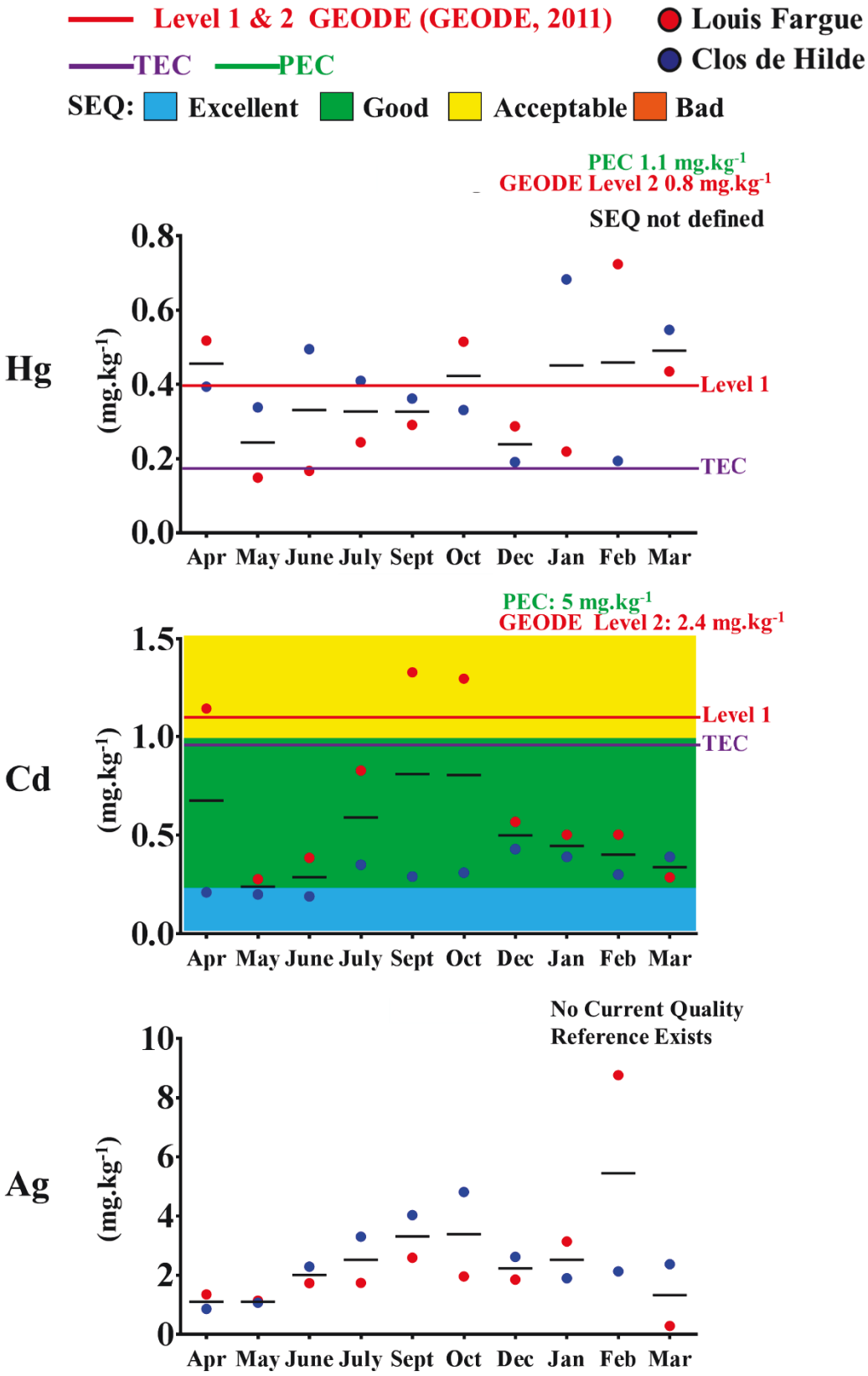


Figure 7-5: *Monthly trace element (Hg, Cd, and Ag) concentrations (mg.kg^{-1}) in wastewater sand from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared to indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC).*

The exception of higher Ag concentrations in wastewater sand at WWTP 'CH' could possibly be because there is a more important source of Ag entering WWTP 'CH' causing the Ag to adhere to the sand particles (that increase during rain storm events) entering the treatment plant. One possible source of Ag entering the sand fraction of wastewater could be residues from cloud seeding (ANELFA, 2014). However, Ag concentrations in sand are much higher at WWTP 'CH' than WWTP 'LF' with a steady increase in Ag concentrations during the months of June through October. This is contradictory to the fact that the highest number of cloud seeding events in the CUB occurred during the months of April and May (ANELFA, 2014). In addition, the wastewater system of WWTP 'CH' is 80 % separated, therefore most the sewage sand comes from domestic and/or industrial sources. Therefore this increase in Ag source entering WWTP 'CH' during the summer months could possibly be from increased domestic use of Ag containing PCPs (e.g. deodorants, sunscreens, cosmetics; Deycard et al. in preparation, see Chapter 6) during these hot months.

The As concentrations in sand from both WWTPs were considered to be of good quality and below the limits set by the TEC, PEC, and GEODE. Nickel concentrations in sand generally qualified for good quality except for acceptable quality and above the TEC limits at WWTP 'LF' during the months of April, September, and July and at both WWTPs during the month of July (Figure 7-6). Nickel concentrations in the month of October surpassed the GEODE Level 1 limits and were close to the PEC limits. The quality of sand was acceptable and above the TEC limits for Cr throughout the year at both WWTPs with higher concentrations surpassing the GEODE Level 1 at WWTP 'LF' during the months October and December (Figure 7-6). This suggest that As, Ni, and Cr from wastewater sand according to these environmental indicators will have little impact on environmental quality if integrated into their corresponding environmental parameters. In addition, concentrations of As and Ni in wastewater sand show the same summer rainstorm increase in WWTP 'LF', whereas Cr concentrations are highly variable from month to month. In general, trace element concentrations are relatively low. Surface area increases with increasing grain-size resulting in lower trace element exchange capacities of sand.

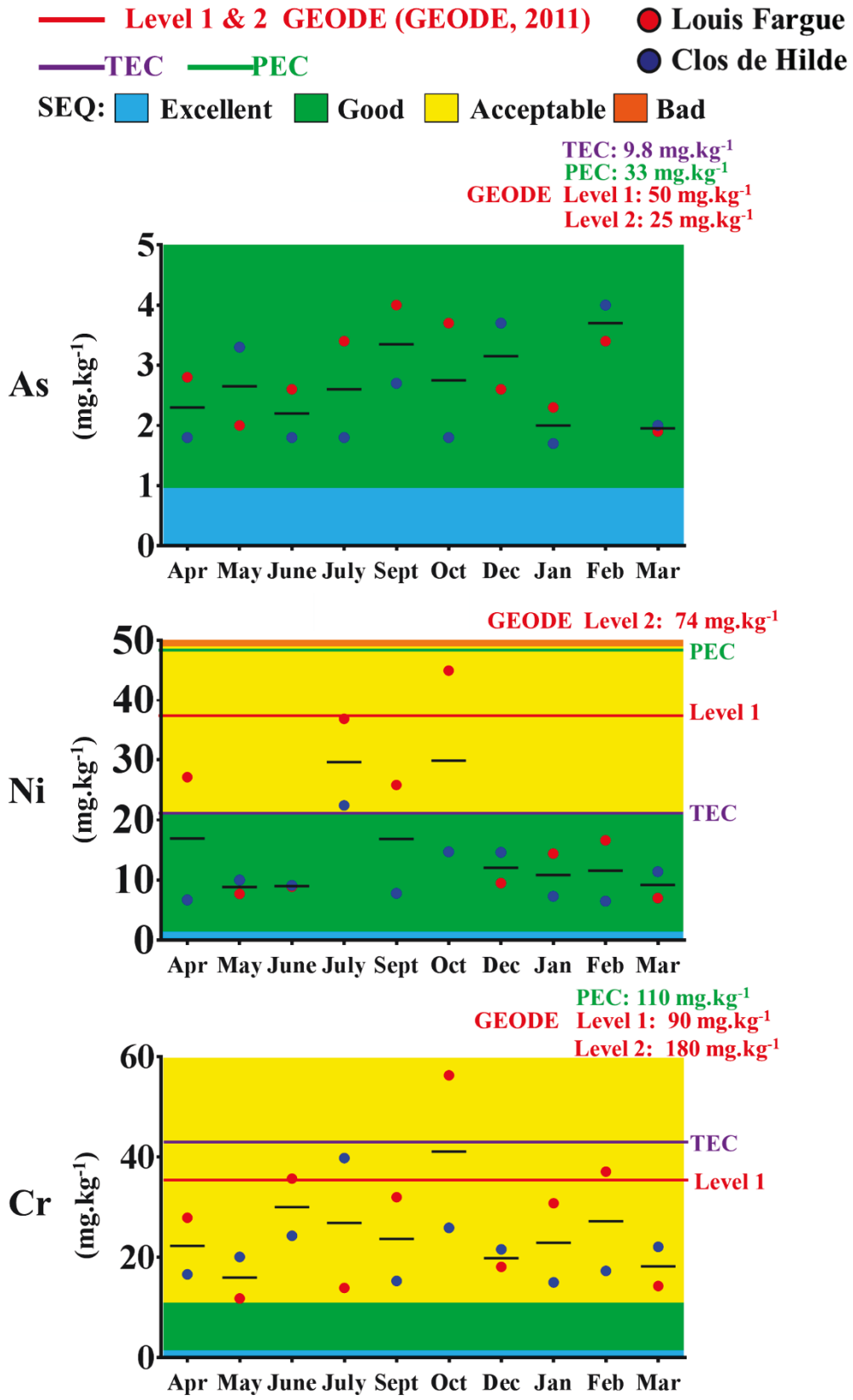


Figure 7-6: *Monthly trace element (As, Ni, and Cr) concentrations (mg.kg^{-1}) in wastewater sand from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared to indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC).*

The quality of sand was acceptable and above the TEC limits for Pb, Cu, and Zn throughout the year at both WWTPs and Pb concentrations reached levels above the PEC in February (Figure 7-7). Higher concentrations of Pb surpassed the GEODE Level 1 at WWTP 'LF' during the months of October through February (Figure 7-7). Concentrations in sand were often below the PEC and GEODE Level 2 limits for all elements with the exception of Cu which was equal to or above Level 2 at WWTP 'LF' during the months of September through February and at WWTP 'CH' for the months of October and March. It is shown here that the addition of Ni, Cr, Pb, Cu, and Zn from the wastewater sand of WWTPs pose a higher risk to environmental quality than Cd and As, whereas little is understood in regards to Hg and Ag. In addition, there are many site-specific factors other than element concentrations to consider in regards to the risk assessment of the integration of these trace elements into water bodies e.g. the relative affinity of soils and sediments to differing trace element species with relation to soil-water balance and/or microbial activity). Although a majority of the wastewater sand is destined for construction material, one cannot exclude leaching and or erosion of contaminated construction material during storage and or after construction.

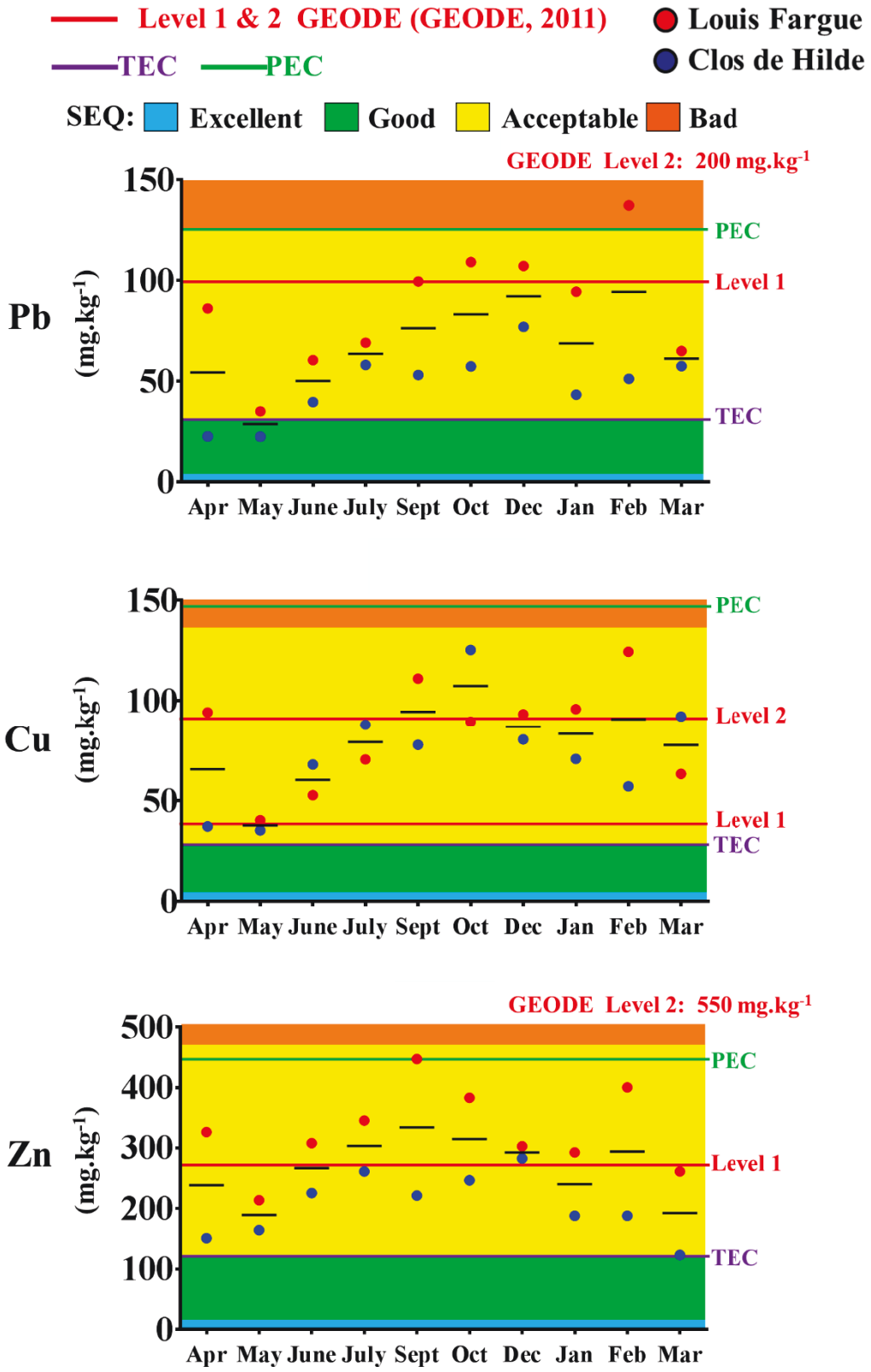


Figure 7-7: *Monthly trace element (Pb, Cu, and Zn) concentrations (mg.kg^{-1}) in wastewater sand from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared to indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC).*

Sludge

All trace elements concentrations in sewage sludge were above the TEC (Figures 7-8 through 7-10). This is also true in reference to Level 1 and Level 2 of GEODE (Figures 7-8 through 7-10). The quality of sewage sludge qualified as acceptable to bad for Cd (Figure 7-8). Slight seasonal variations of Cd and Ag in sewage sludge from both WWTPs occurred with higher concentrations in the winter months (December to March) with a decrease from April to October. This may be due to similar sources during this time of the year. Although the quality of Hg concentrations is not defined according to the SEQ system, Hg concentrations in sludge at both WWTPs are above both the GEODE, TEC and PEC criteria. In addition, Hg is known for its ability to methylate in the environment through microbial activity changing its speciation and level of toxicity (see Annex 10). Concentrations of Ni and As in sewage sludge are considered good to acceptable quality. However, Cr concentrations in sewage sludge are acceptable at WWTP 'CH' and almost always considered bad at WWTP 'LF'. The condition of sludge qualified as bad for Cu and Zn, and acceptable to bad for Pb (Figure 7-10). It appears that the higher concentrations of trace elements (especially for Cu and Zn) in sludge coming from WWTP 'LF' results in an overall lower environmental quality of its sludge compared to WWTP 'CH' (Figure 7-10). Therefore care should be taken with direct sludge application on agricultural fields. Agriculture makes up one of the most significant non-point sources of trace element pollution with principal impacts on soil and water systems from fertilizer seepage and sediment removal through high intensity rainfall runoff (Puckett, 1995). In addition plant uptake and ingestion of trace metals is also a concern. Zinc and Cd concentrations in vegetative plant parts are often found in concentrations the same as or higher than the soil from which they are grown (McGrath, 1984; Jones et al. 1987). Once trace metals are applied to soil, the long term effects can vary depending on numerous factors including soil pH, grain-size, organic material and microbial biomass. Many long–term experiments have shown high inputs of trace elements such as Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn have induced a considerable reduction in microbial biomass and its functions in soils (Brookes and McGrath, 1984; Chander et Brookes, 1991, 1993) whereas low inputs of these trace elements have shown little or no reduction (Doelmann, 1985). This must be considered when applying sludge containing what is considered high concentrations according to the few systems of comparisons that are available. In addition, the speciation and/or bioavailability of trace elements for plant and organismal uptake must also be considered (see Section 3).

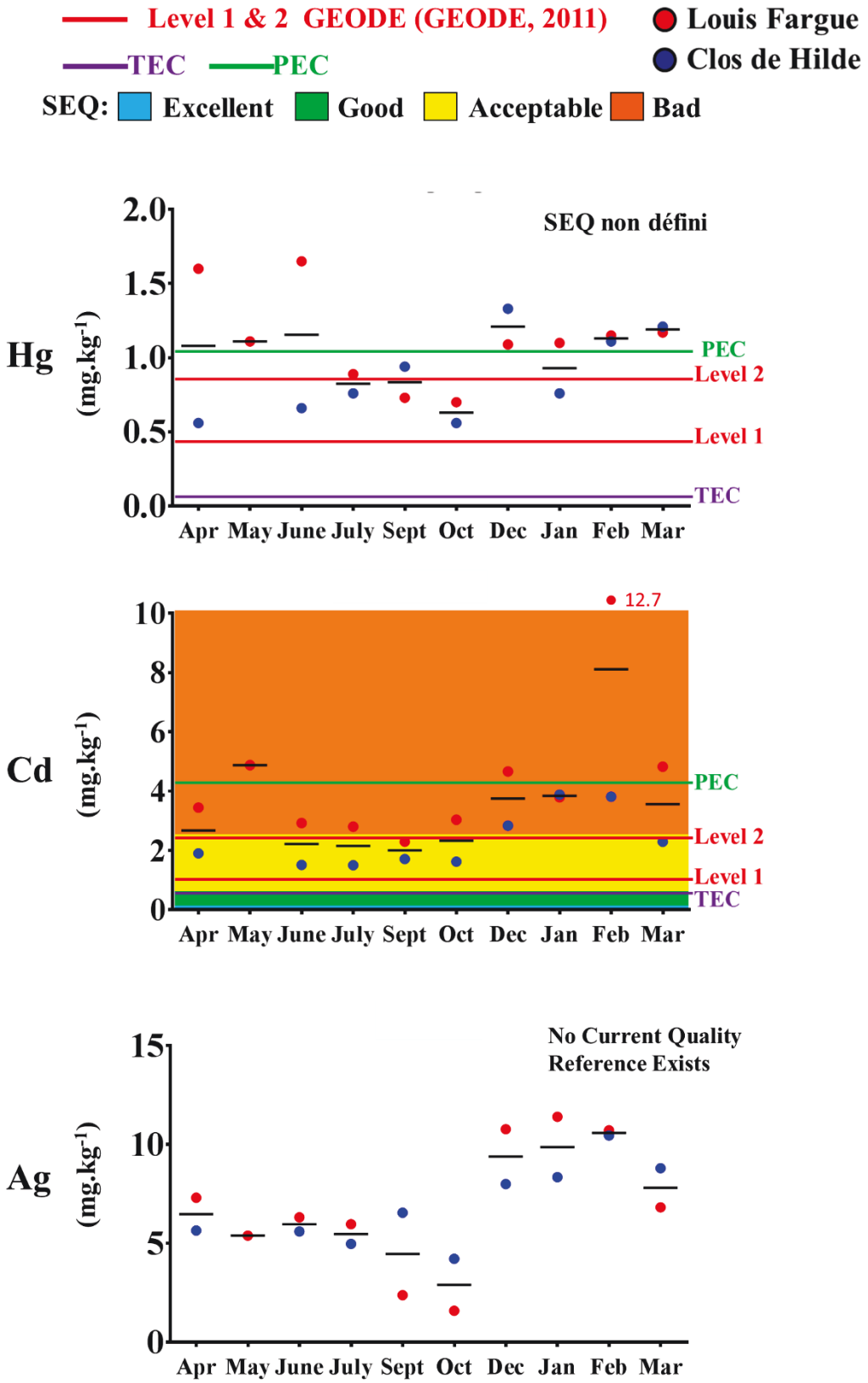


Figure 7-8: *Monthly trace element (Hg, Cd and Ag) concentrations (mg.kg^{-1}) in sewage sludge from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC).*

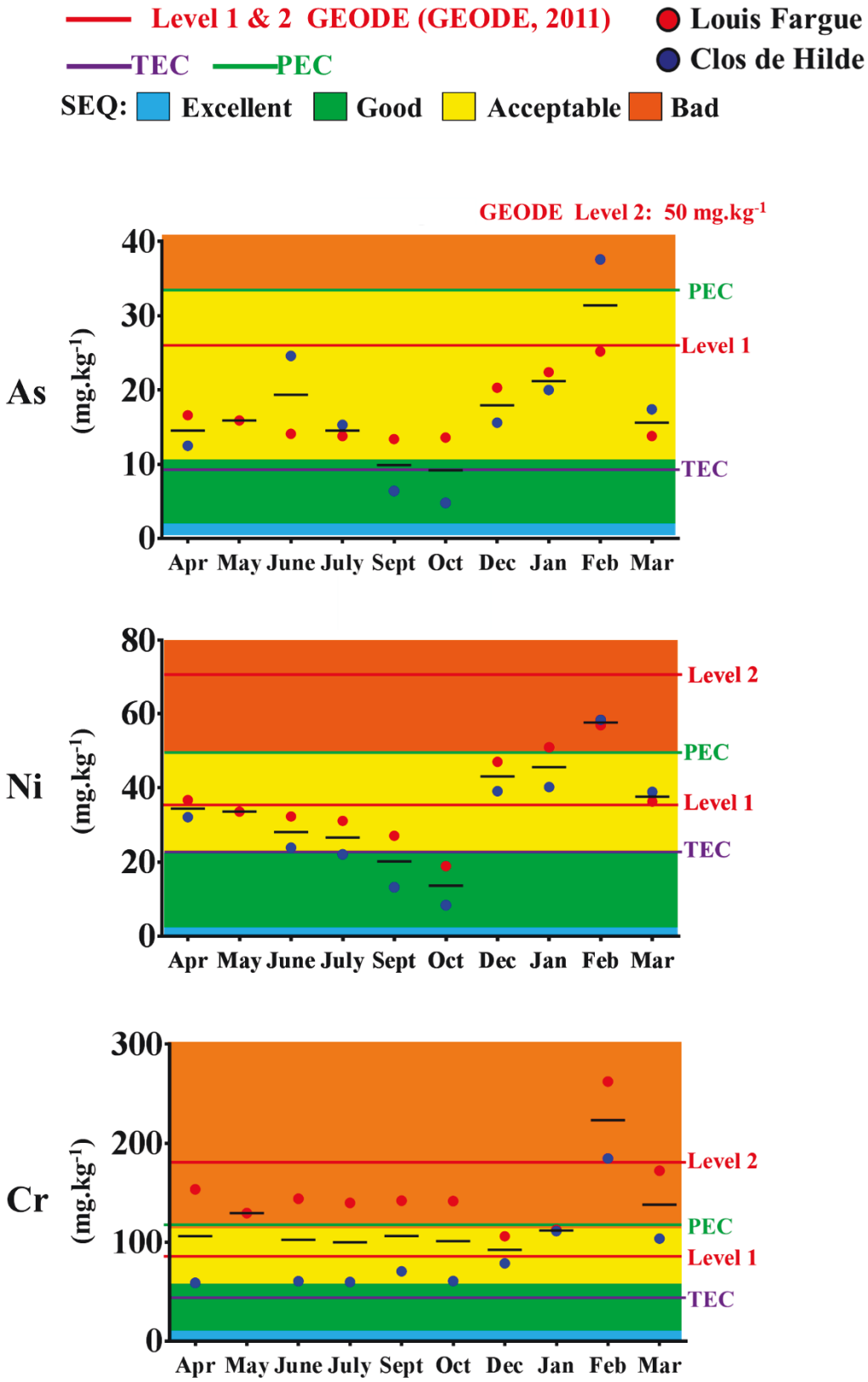


Figure 7-9: *Monthly trace element (As, Ni, and Cr) concentrations (mg.kg^{-1}) in sewage sludge from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC).*

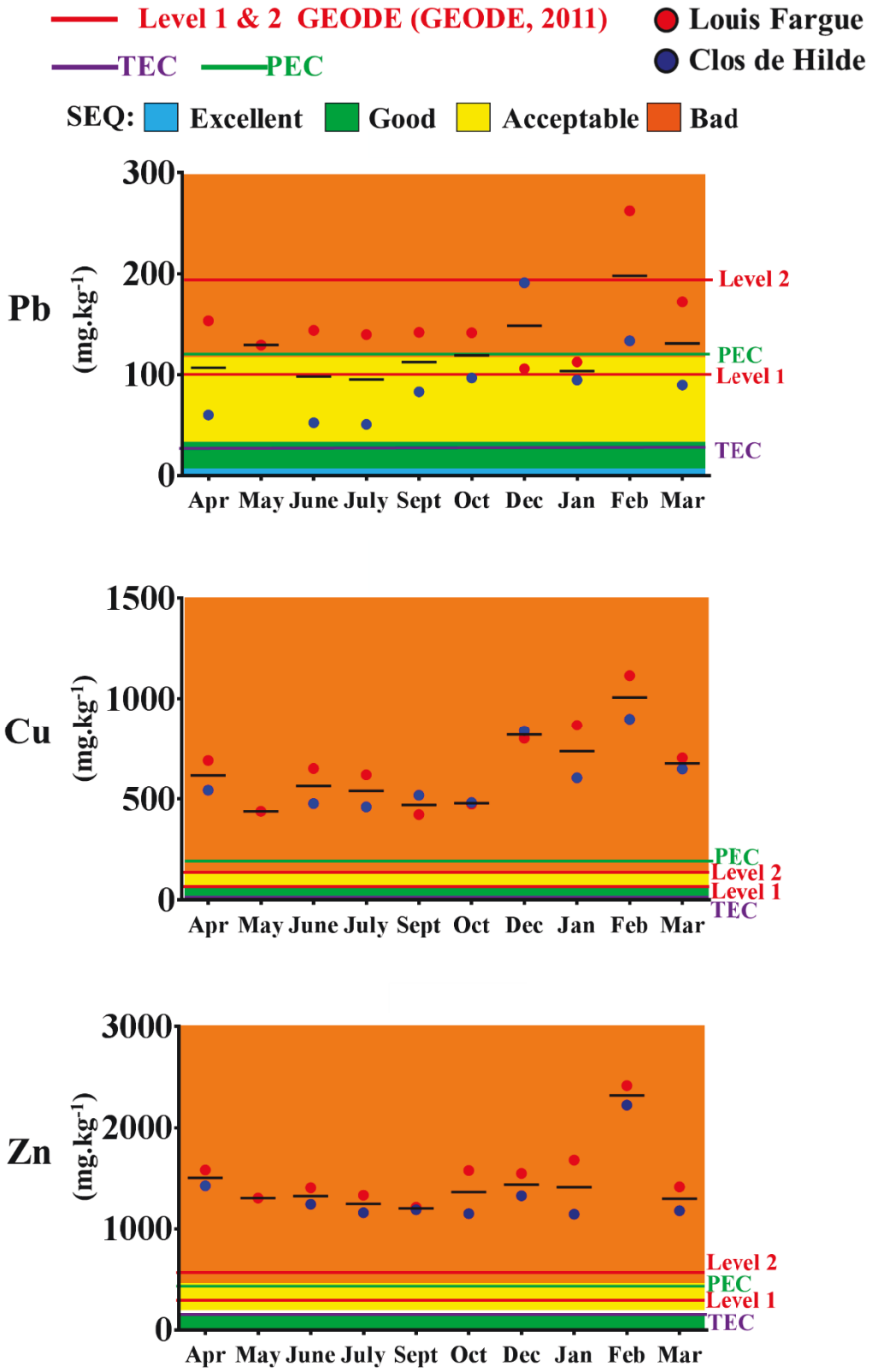


Figure 7-10: *Monthly trace element (Pb, Cu, and Zn) concentrations (mg.kg^{-1}) in sewage sludge from Louis Fargue (denoted by red dot) and at Clos de Hilde (denoted by blue dot) compared indicators of environmental quality (SEQ, GEODE, TEC & PEC).*

Sludge compost and pipe residue

The concentrations of trace elements in both sludge, compost and pipe residue were above TEC limits for Hg, Pb, Cu, and Zn (Table 7-1). All trace element concentrations in sludge and pipe residue were below PEC limits with the exception of Zn in the pipe residue (Table 7-1 and 7-3). Mercury concentrations in both sludge compost and pipe residue were above GEODE Level 1 limits while Cu and Zn concentrations of both materials were above GEODE Level 1 and above or similar to GEODE Level 2 (Table 7-1 and 7-2).

2. Enrichment Factor

An evaluation of the relative proportions of natural and anthropogenic trace element inputs to the sand, sludge, compost and pipe residue was made using the expected natural background concentrations in local sediment (Kessaci et al., unpublished data; Figure 7-1). Thorium was measured in all samples presented in this Chapter because it is mostly related to geogenic sources and correlated with grain size in the Gironde watershed (Larrose, 2011). Therefore, Th is often used locally to normalize other trace elements to correct for variations in concentrations due to the effect of grain size (Larrose, 2011). However, it has been acknowledged (see section I.3) that a majority of geogenic material (e.g. sand and sediment) that enters the WWTPs from surface erosion may likely have a different geogenic background than the local watershed sediments because it was probably imported from outside of the local watershed for construction purposes. Therefore, for the purpose of comparing with local background concentrations, this study will still normalize using Th to understand which trace element poses a potentially higher risk of environmental impact through trace element contamination. In addition, the percent of Th associated to the residual fraction in the sewage sludge and sand was determined by a selective digestion (HCl 1N) which mobilizes the so-called potentially bioavailable fraction. The phases resistant to HCl 1N are called “residual” (i.e. unlikely to be involved with biogeochemical processes. Over 90 % of Th in all sand and sludge samples is associated to the crystalline matrix and therefore unlikely to be effected by the desorption processes in the WWTP (Figure 7-11). Higher than 95 % of Th in the pipe residue and compost was in the residual fraction. These results validate the utilization of Th as an element of grain size normalization in the context of this research for the purpose of comparison and assessment of environmental quality and/or potential risks of incorporating these waste materials (i.e. sewage sludge, sand, sludge compost, and pipe residues) into the environment.

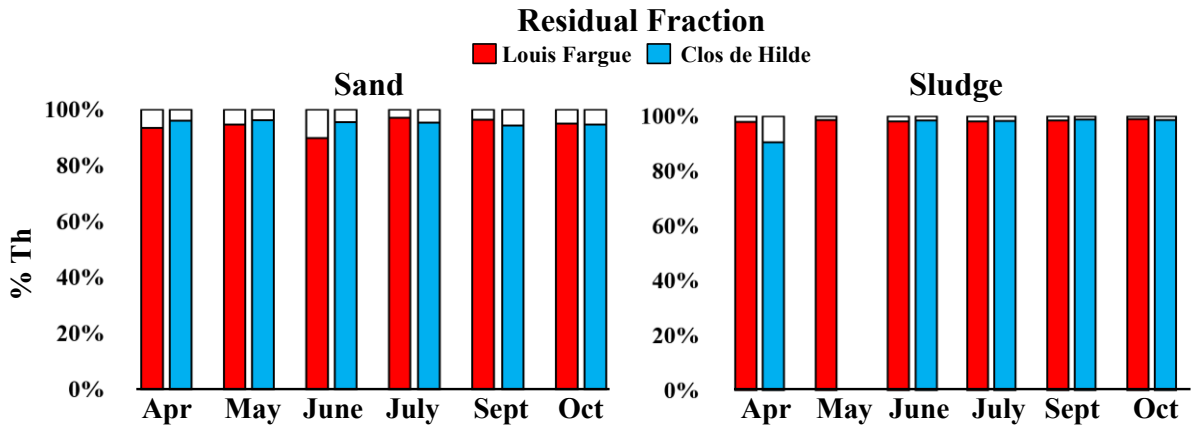


Figure 7-11: *Percent Th in the residual fraction of wastewater sand and sludge at WWTPs Louis Fargue (red color) and Clos de Hilde (blue color).*

The extent of sewage sludge, sand, compost and pipe residue contamination was then assessed using the Enrichment Factor (EF, Birth, 2003) as i) an effective measure to estimate the anthropogenic contribution (Morillo et al. 2004; Essien et al., 2008), and ii) an indicator of environmental contamination (Feng et al. 2004; equation 7.1):

$$\mathrm{EF} = \frac{(X/Th)sample}{(X/Th)background} \qquad (7.1)$$

The EF is defined as: the ratio of Th normalized trace element concentration in the sample of interest (X/Th_{sample}) and the Th-normalized natural background concentrations of ($X/Th_{background}$). Table 7-4 shows the mean EF values of the trace elements studied with respect to the natural background enrichment interpreted by Birth (2003) and modified to account for a 10 % deviation accounting for analytical errors (increase of no enrichment baseline to 1.5).

Table 7-4: *Enrichment factors of trace elements in sewage sludge of the two WWTPs, Clos de Hilde and Louis Fargue, sewage sludge compost, and pipe residue from Louis Fargue.*

Enrichment Factor (EF)	Hg	Cu	Ag	Zn	Cd	Pb	Cr	As	Ni
Clos de Hilde Sludge	158	117	75	33	25	15	4.1	3.7	3.3
Louis Fargue Sludge	118	78	44	23	18	14	2.1	2.2	2.4
Compost	159	46	26	15	15	22	2.0	1.6	2.8
Pipe Residue	115	29	12	21	9.2	15	1.9	1.1	1.2
Clos de Hilde Sand	1.0	37	72	13	8.5	20	2.7	1.4	5.7
Louis Fargue Sand	1.4	42	75	21	20	35	3.4	1.6	5.6

50<EF Extremely Severe **25<EF<50 Very Severe** **10<EF<25 Severe** **5<EF<10 Moderately Severe**
3<EF<5 Moderate **1.5<EF<3 Minor** **EF<1.5 No enrichment**

According to a modified scale of Birth's (2003) interpretation, the metal contamination of sludge, compost and pipe residue was minor to moderately severe for Cr As, and Ni, severe in Pb, Cd and Zn; and extremely severe for Ag, Cu, and Hg (Table 7-4). In addition, the EF values were higher at Clos de Hilde compared to Louis Fargue. This is both the result of the Clos de Hilde system being 80 % separated. Therefore a higher percentage of naturally sourced trace elements (e.g. primary minerals in run off particulate) enter the mostly unitary system of Louis Fargue that results in a reduction to the overall severity of anthropogenic (non-geogenic) sourced trace element enrichment. The extremely severe to very severe EF of Ag in both treatment plants, compost and pipe residue confirms its presence as a classical and emerging pollutant from urban water systems (Luoma et al.; Lanceleur et al., 2011; Table 7-4).

3. *Speciation and potential bioavailability*

Chemical forms of elements in sludge as in soil may vary, depending on the solid-phase components present, their ability to release trace elements, pH, temperature, accessibility of adsorption sites, element affinity for solid components and operational parameters of the extraction process during assessment (Álvarez et al. 2002). The principle chemical forms of trace elements within the sludge were evaluated using a five-step parallel solid fractionation/speciation procedure (see Chapter 3-I.6) to evaluate the potential environmental impact following soil incorporation of sewage sludge as soil amendments. The method discriminates trace elements in sludge into HCl acid extractable (potentially bioavailable), Acetate extractable (exchangeable), Ascorbate extractable (Fe–Mn oxide bound, reducible fraction), and H_2O_2 extractable (bound to organics and reactive sulphides), the difference between the HCl acid extractable and the total extracted represents the residual fraction. Figure 7-12, Figure 7-13 and Figure 7-14 report the fractionation of trace elements (Cd, Ag, Pb, Cu, and Zn) in the sludge samples at Louis Fargue and Clos de Hilde from April to September in 2012.

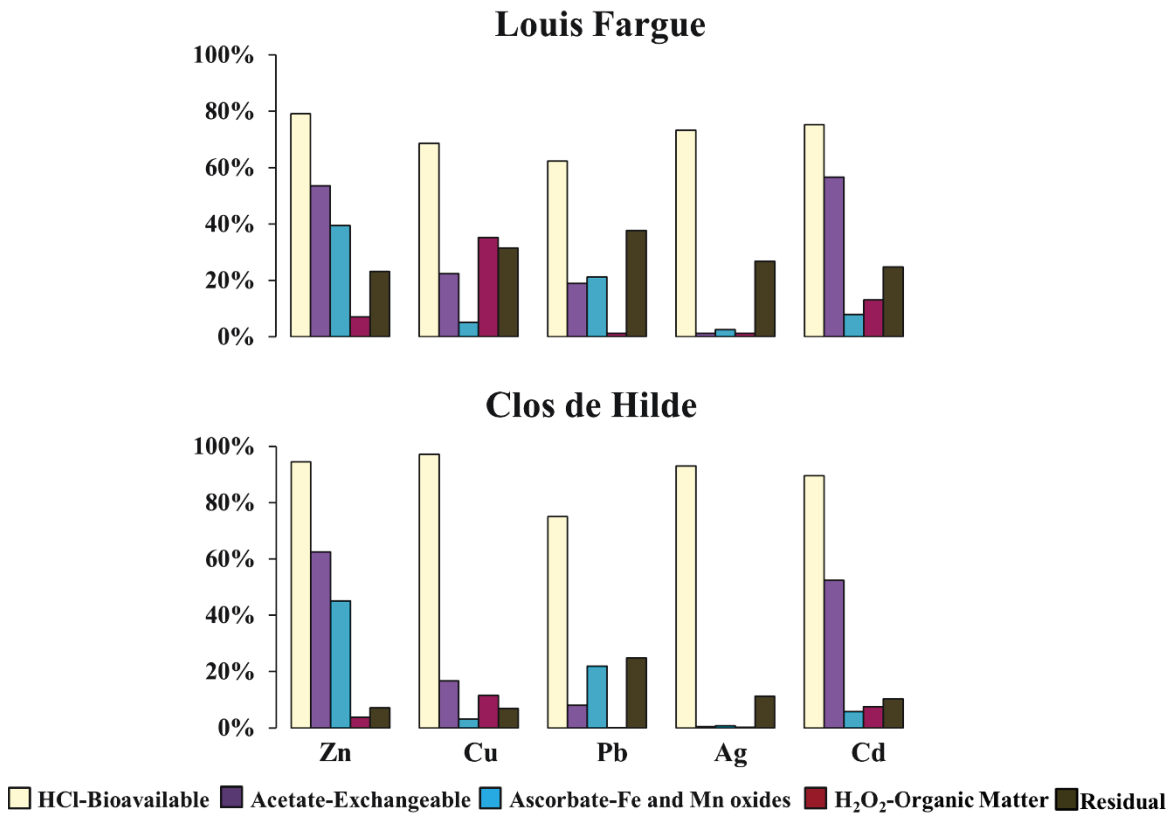


Figure 7-12: *Average percent of trace elements associated with each selectively extracted fraction of sewage sludge from WWTPs Louis Fargue and Clos de Hilde.*

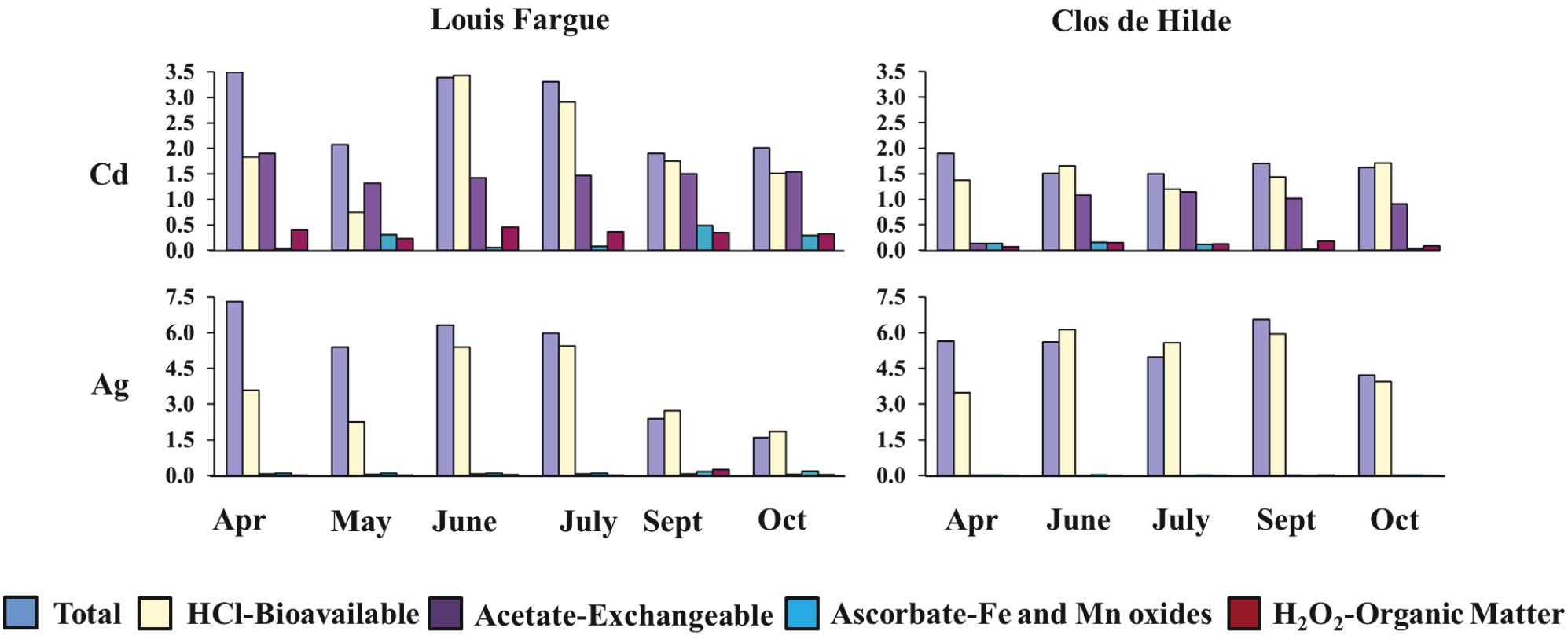


Figure 7-13: *Cadmium and Ag concentrations (mg.kg^{-1}) in each selectively extracted fraction of sewage sludge from WWTPs Louis Fargue and Clos de Hilde.*

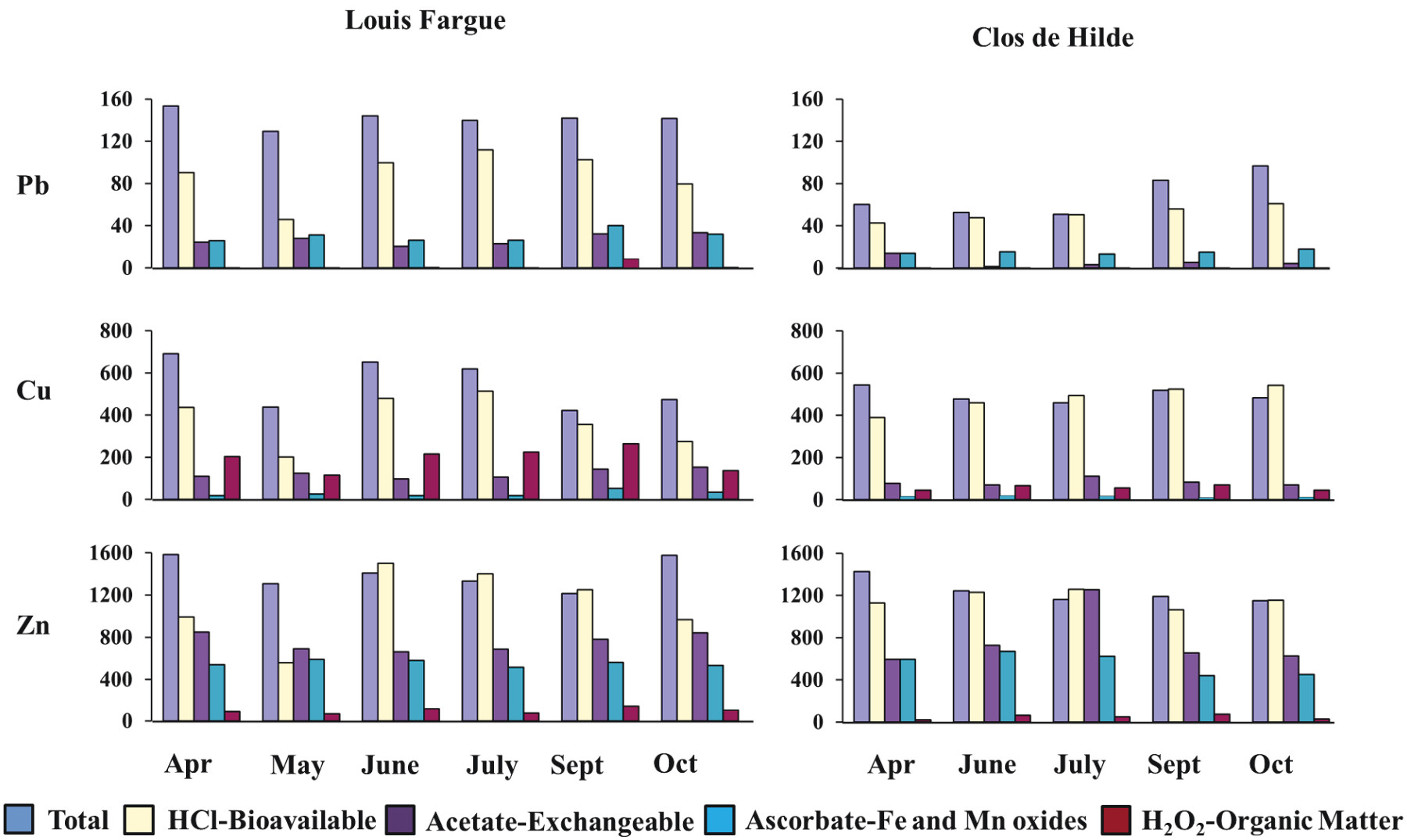


Figure 7-14: *Lead, Cu, and Zn concentrations (mg.kg^{-1}) in each selectively extracted fraction of sewage sludge from WWTPs Louis Fargue and Clos de Hilde.*

Results included in Figures 7-12 through 7-14 indicate that a significant proportion of Zn and Cd, ~40 to 100 % and ~7 to 78 % of total Zn and Cd, respectively, was in the 'easily mobile', exchangeable form (acetate extractable), with the highest exchangeable Zn concentrations extracted from Clos de Hilde sludge and the highest exchangeable Cd concentrations extracted from Louis Fargue sludge. This supports prior research (McGrath and Cegarra, 1992; Berti and Jacobs, 1996; Zinati et al., 2004; Garcia-Delgado et al., 2007) that also reported a high percentage of exchangeable forms of Zn and Cd in sewage sludge and biosolid compost-treated soils. The high solubility of these elements in the exchangeable fraction (i.e. easily bioavailable to plants) indicates that both trace elements could cause environmental damage even when Cd concentrations in the sludge are low (Garcia-Delgado et al., 2007). Zinc and Cd were also highly associated to the Fe–Mn oxides (8 to 30 % and 8 to 30 %) and moderately associated to organic matter (2 to 12 % and 4 to 18 %; Figures 7-12 through 7-14). The Fe-Mn associated Cd was slightly higher at Louis Fargue and approximately the same at both WWTPs for Zn (Figures 7-12 through 7-14). Percentages of both Zn and Cd associated to organic matter were higher at Louis Fargue (Figure 7-12).

Like all trace elements examined, Ag displayed the highest percentage (~20 to 100 %, average ~60 %) in the HCl-soluble and potentially bioavailable fraction, but Ag showed very low amounts in the exchangeable (~1 %), Fe–Mn-bound (~4 %) and organic matter (~1 % or less) fractions (Figures 7-12 and 7-13). This may be due to conditions during wastewater treatment and sludge digestion that favor the precipitation of Ag with the degradation of organic matter and the destabilization of Fe-Mn oxides (Lanceleur, 2011; Audry, 2003). Much like Ag, Pb did not appear to be highly associated to the organic matter (~1 %; Figure 7-13 and 7-14) for all sampling periods, except in September where organic matter associated Pb increased by up to 10 % (Figures 7-12 and 7-14). Higher amounts of Pb were recovered in the residual form (~30 %) consistent with the research of Wong et al. (2001) who reported that Pb was mainly associated with the primary minerals in sewage sludge (Figures 7-12 and 7-14).

Most Ag sources in wastewater are ionic or Ag nanoparticles (Fabrega et al., 2011). Both would be expected to be transported with the dissolved phase, accept if flocculated through particle adsorption as is the case when it is removed from raw wastewater with the sewage sludge (Fabrega et al., 2011). A high percentage of Ag concentrations in the HCl-soluble fraction occurred with low percentages of Ag in all other fractions. This could be an artifact during the extraction method where a rapid reabsorption of Ag onto remaining solid

carrier phases caused by Cl ions in the remaining sludge particles in the solution which would normally be expected to solubilize during the H_2O_2 extraction. Nanoparticle Ag is known to be much more particle active displaying unique behavior. If these Ag particles being removed from wastewater are in fact nanoparticles in nature, there is still a lot we do not understand regarding their behavior and environmental impact once applied to the agricultural sector. The large range of different types of nanoparticles adds to the difficulty in detecting, quantifying and characterizing trace elements in natural matices.

On the other hand, Cu was mainly associated to the organic matter with percentages ranging from 8 to 60 % (Figure 7-12). Exchangeable Cu extracted ranged from 0 to 30 % of total Cu (Figures 7-12 and 7-14). Copper appeared to be less associated to the Fe–Mn-oxide phases, at 2 to 13 %, and the residual fraction for 0 to 50 % (Figures 7-12 and 7-14). This was in agreement with the common view that Cu is preferably associated with organic matter (Illera et al., 2000; Wong et al., 2001). Even though the exact form of Cu in the sewage sludge is not examined in this study, the result obtained here for the exchangeable fraction possibly indicates that Cu is more readily available for plant use in soils treated with direct applied or composted sewage sludge. Sludge application of readily exchangeable trace elements may produce micronutrient imbalances in crops (Leeper, 1978). In addition, these micronutrient imbalances could become complicated through the interaction between several trace-metals at the root or within the plant (e.g. chlorosis has been observed in crops treated with high Cu and Zn in soil; Leeper, 1978).

III. Trace element fluxes in wastewater sand and sludge

Estimating maximum trace element fluxes in addition to average fluxes provides a tool to evaluate the peak impact of trace element loads leaving the treatment plant system and entering the natural environment (e.g. direct land application as with sludge fertilizer and compost, air emissions through incineration of sludge, agricultural surface runoff, and/or erosion of roads constructed by sewage sand. The addition of average trace element fluxes ($kg.y^{-1}$) of sand and sludge for both wastewater treatment plants Louis Fargue and Clos de Hilde in order of abundance were as follows (Figure 7-15 and 7-16, Table 7-5): Hg < Cd < Ag < As < Ni ≤ Cr < Pb < Cu < Zn. Average fluxes of Ag, As, Cr, and Cu from sand were comparable at both treatment plants, whereas Cd, Ni, Pb, and Zn were up to 2-fold higher at Louis Fargue. Average fluxes of all trace elements examined from the sludge were up to 2-fold higher at Louis Fargue.

Table 7-5: *Trace element fluxes from sand and sludge (sum of both WWTPs).*

Trace Element ($kg.y^{-1}$)	Sand	Sludge
Hg	0.09	6.7
Cd	0.12	17
Ag	0.64	45
As	0.65	111
Ni	3.8	226
Cr	6.1	524
Pb	16	838
Cu	19	4260
Zn	65	9590

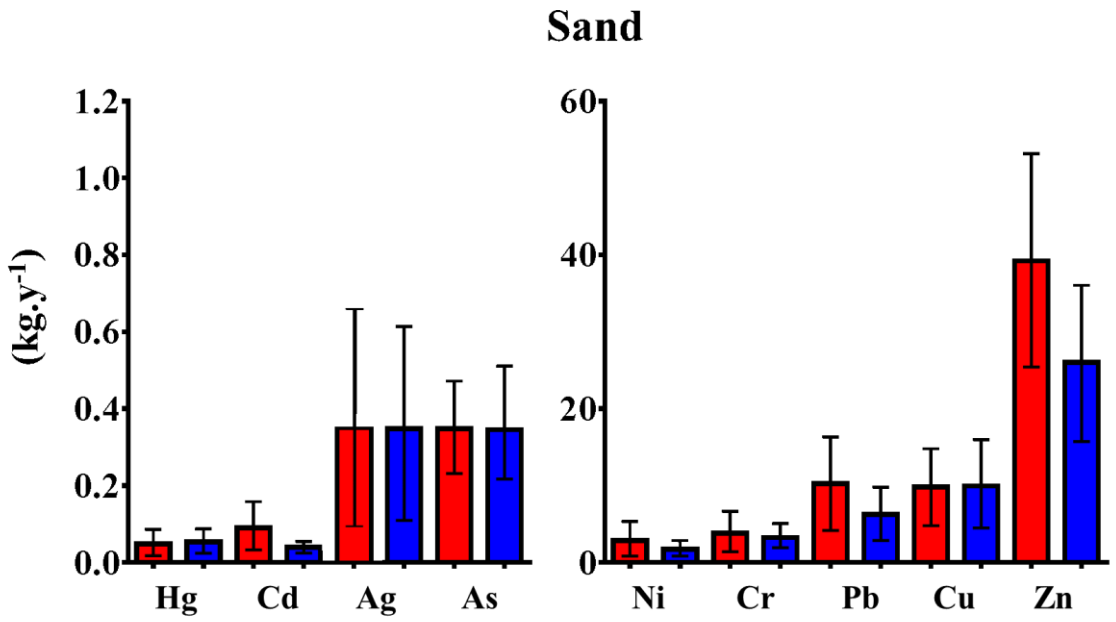


Figure 7-15: *Trace element fluxes (kg.y^{-1}) from sand at Louis Fargue (denoted by red color) at Clos de Hilde (denoted by blue color) with montly standard deviation denoted by capped bars.*

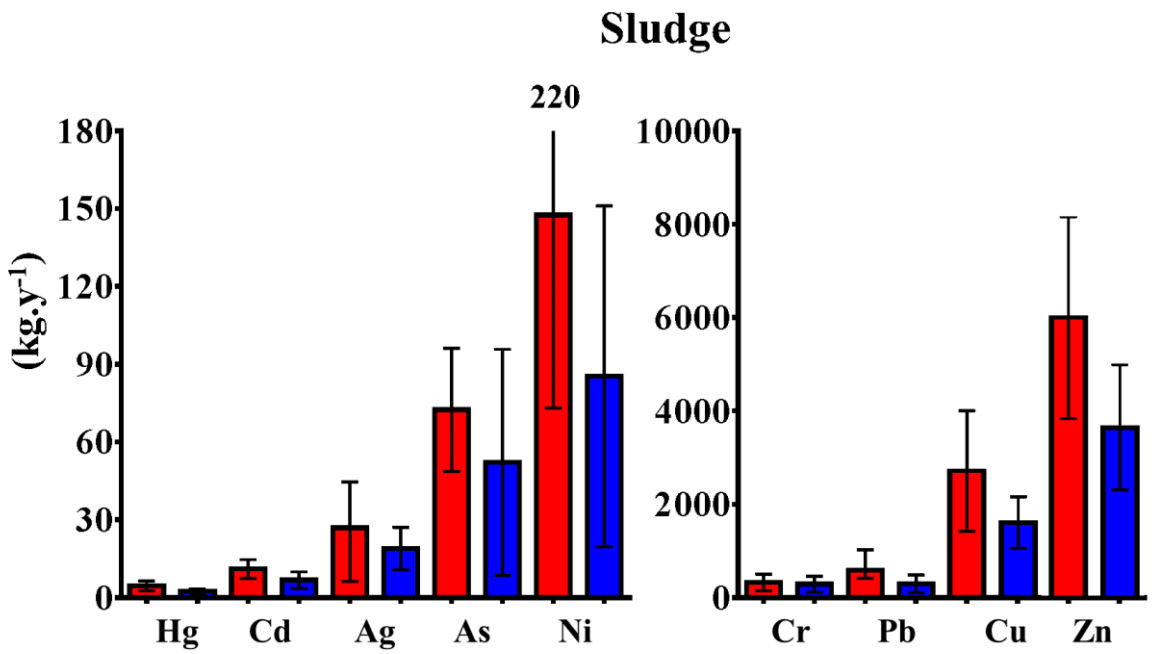


Figure 7-16: *Trace element fluxes (kg.y^{-1}) from sludge at Louis Fargue (denoted by red color) at Clos de Hilde (denoted by blue color) with monthly standard deviations denoted by capped bar.*

The average yearly trace element fluxes for sand and sludge from both Louis Fargue and Clos de Hilde were extrapolated to estimate fluxes released by the additional WWTPs in the CUB that treat an additional 30 % of total wastewater (Deycard et al., 2014). The resulting total average urban trace element fluxes ($kg.y^{-1}$) for the entire CUB were estimated and are presented in Figure 7-17. Through the deposition of trace elements from sewage sludge and sand in the agricultural and construction sectors, urban areas can indeed be considered as sinks for the deposition of geological materials that are not naturally present in the ground. Anthropogenic activity including transport and use of construction material can, therefore, create an urban 'deposit' through inflow of material into the built environment (Douglas and Lawson, 2001). Trace elements removed from wastewater may elevate immediate environmental pressure from effluent discharged directly into the fluvial estuary, yet mass amounts of trace elements are stocked in another form (i.e. wastewater sand or sludge) and applied to local or distant sediments. Sediments then accumulate trace metal inputs until a physical or chemical condition changes (e.g. flooding, fertilizer application, pH changes) for shifting trace elements from forms with limited exchange or bioavailability to highly exchangeable and/or bioavailable forms.

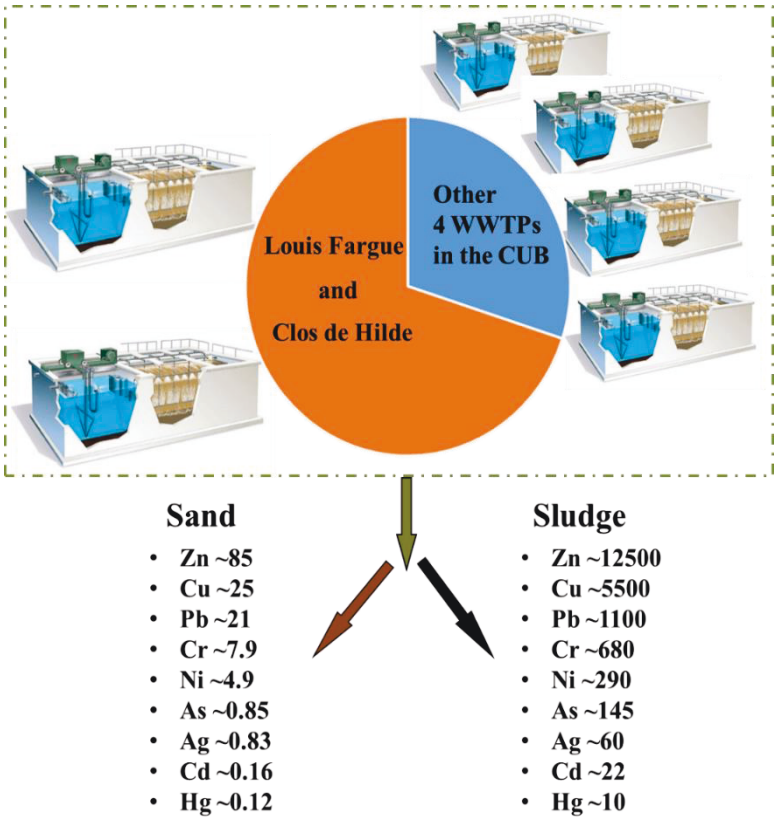


Figure 7-17: *Estimated trace element fluxes ($kg.y^{-1}$) of sludge and sand from all WWTPs in the CUB.*

Conclusion

This study focused on the concentrations, potential impact, mass inputs, and potential bioavailability of solid by-products (e.g. sewage sludge and sand) from treated wastewater coming from the two main treatment plants in the CUB. Through this research, it was observed that; i) although trace element concentrations in sludge are below legal limits for agricultural use, concentrations are up to 15 (Ag) and 30 (Cu) times higher than natural background concentrations; ii) quality of sand is generally less of an immediate threat on environmental quality than sludge, where higher enrichment of Hg, Ag, Cr, Cu and Zn are a concern; iii) greater than 70 % of trace elements Cd, Ag, Ob, Cu, and Zn are potentially bioavailable and iv) average yearly fluxes of trace elements from sewage sand and sludge continue to deposit large quantities (e.g. up to ~12.5 $T.y^{-1}$ for Zn from sludge) of trace elements into the environment. Sediments in the Gironde watershed system and surrounding environment actively accumulate trace elements from anthropogenic sources. These sources can include sediment erosion of agricultural soils, roads, and/or construction materials which act as sinks that stock and accumulate trace elements including those from highly charged wastewater by-products. If these accumulated stocks of trace elements are again released into the environment through sediment disturbance or changes in sediment chemistry, secondary water pollution poses possible risks to the quality of the aquatic ecosystem. Agricultural soils in general receive major inputs of trace elements from the application of contaminated fertilizers. Furthermore, the increased presence of nanoparticles in domestic and industrial products coupled with a lack of understanding of nanoparticle effects on the environment emphasizes the need for more nanoparticle focused research in this area.

Bilan du chapitre

Cette recherche a montré que dans la mesure où les métaux sont indestructibles, les boues et les sables participent à la dispersion des métaux dans les environnements superficiels terrestres.

Ces résultats indiquent que :

- ✓ Les coefficients multiplicatifs entre les concentrations des sols/sédiments du bruit de fond géochimique et celles des boues de STEPs sont de l'ordre de 30 pour le Cu et le Hg, de 15 pour l'Ag; de 3 à 7 pour le Zn, le Cd, et le Pb; et inférieurs à l'unité pour le Ni, le Cr, l'As. Les concentrations mesurées dans les boues sont inférieures aux teneurs limites de la réglementation française (arrêté 08/01/98) d'un quotient de 2 à 10.
- ✓ A propos de la qualité des boues d'épuration des STEPs : les concentrations mesurées comparées avec les indicateurs de qualité environnementale des sédiments et sols SEQ-EAU (Agences de l'Eau), montrent que la qualité des boues peut être qualifiée de mauvaise pour le Zn et le Cu, de médiocre à mauvaise pour le Cr, le Pb, et le Cd et d'assez bonne à médiocre pour le Ni.
- ✓ Il n'existe pas de limites similaires pour Ag, contaminant émergent de très grande toxicité en particulier sous de nouvelles formes (nano Ag).
- ✓ Pour l'ensemble des métaux, les concentrations des boues sont supérieures au TEC et bien souvent supérieures au PEC. La remarque s'applique en référence aux niveaux 1 et 2 de GEODE.
- ✓ La qualité du sable représente généralement un risque environnemental moindre en comparaison avec la boue de STEP pour laquelle un fort enrichissement en Hg, Ag, Cr, Cu et Zn est observé, probablement en raison de la nature des particules et de leur valorisation.
- ✓ D'une manière générale, la fraction potentiellement biodisponible (extraite par HCl 1M) et les grandes fractions «échangeables» en Cd, Ag, Pb, Cu, et Zn représentent 70 % à 100 % de la concentration totale, ce qui semble indiquer que les métaux introduits dans les écosystèmes naturels sont très mobiles et potentiellement assimilés et accumulés par la faune et la flore de ce système.

D'après les résultats obtenus en relation avec le contenu chimique et les formes des ETM dans les boues et les composts étudiés, ces matériaux pourraient être utilisés légalement sous forme d'amendement de sols. Cependant, il est nécessaire de prendre en considération que les boues d'épuration épandues sur les sols peuvent être soumises à une variété de facteurs physiques et chimiques qui jouent sur la disponibilité des ETM dans un écosystème. De ce fait, un suivi continu et des études additionnelles sur le niveau et le devenir de ces ETM devront être menés dans un futur proche pour en mesurer les effets à long terme, l'impact des activités humaines et leur influence sur les processus géochimiques dans les systèmes agricoles côtiers et les hydrosystèmes voisins.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Récapitulatif des objectifs

Cette thèse participe, au sein du projet ETIAGE, à l'estimation des apports métalliques naturels et anthropiques et à l'analyse de leur impact sur le milieu aquatique de l'agglomération de Bordeaux (axe 3 du projet ETIAGE). L'étude s'est focalisée sur les Eléments Traces Métalliques (ETM) entrant et sortant des deux principales stations d'épuration de la ville. Une attention particulière a été accordée aux périodes d'étiage, pendant lesquelles le débit de l'estuaire fluvial est faible (< 200 $m^3.s^{-1}$) associé à la présence d'une zone de turbidité maximum devant Bordeaux.

L'étude des stations d'épuration (STEP) Clos de Hilde et Louis Fargue de la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB) a permis de réaliser les objectifs suivants :

- Identification, quantification et hiérarchisation des apports anthropiques et naturels. Cet objectif a été atteint par la caractérisation de ***la qualité des eaux*** via l'analyse des concentrations des ETM entrant et sortant des stations d'épuration, en tenant compte de l'influence des sources (ponctuelles ou diffuses) et des précipitations. L'impact du traitement de chaque STEP a été étudié, au moyen d'une comparaison inter-sites (Louis Fargue/Clos de Hilde) et intra-site (Louis Fargue avant/après rénovation).

- Evaluation des impacts possibles des rejets d'ETM en provenance de l'agglomération urbaine via les STEP sur le milieu aquatique, qui a été faite en tenant compte de l'influence des périodes de débit faible et de la présence de la zone de turbidité maximum. ***Un bilan de réactivité*** des ETM aux traitements des STEP a permis d'évaluer la biodisponibilité potentielle des ETM ainsi que le potentiel épurateur du milieu fluvio-estuarien.

- Suivi régulier des apports en ETM en provenance de l'agglomération urbaine via les STEP pour déterminer les flux en ETM. Des ***bilans de masse*** temporels et spatiaux ont permis de quantifier l'abattement des ETM dans les STEP. Les flux d'ETM entrants et sortants ont été déterminés pour les deux STEP et extrapolés pour l'ensemble des STEP de la CUB. La contribution des apports d'ETM de la CUB a été déterminée par comparaison avec les apports du bassin de la Garonne, déterminés à la Réole, en amont de la marée dynamique.

Trois années de campagnes d'échantillonnages, d'études de données et d'analyse de résultats ont fait l'objet de deux publications dans des revues internationales, d'un article en préparation, de six communications. Elles ont permis d'arriver aux conclusions qui suivent.

Synthèse des résultats principaux

Qualité des eaux

Stations d'épuration

Ce travail a permis de classer par ordre d'abondance les concentrations totales ($\mu g.L^{-1}$) des eaux usées entrantes et sortantes. Dans les deux cas, Cu et Zn dominent les rejets, Hg, Cd et Ag sont en moindre abondance et Cr, Pb, As et Ni ont des abondances intermédiaires. Les concentrations horaires en ETM entrants, très variables, sont contrôlées par le flux hydrique et les concentrations en matières en suspension (MES) entrantes alors que les concentrations en ETM sortants montrent une plus faible variabilité en raison de l'écrêtement lié à la durée du traitement (de 6 à 8 heures) dans les bassins de traitement biologique. La forte variabilité horaire des flux de matière implique la nécessité de considérer des échantillons moyennés sur 24 heures représentatifs du transfert journalier. Cette méthode est un compromis efficace pour quantifier le plus précisément possible les flux annuels d'ETM. De plus, il a été décidé de plusieurs campagnes d'échantillonnage de trois semaines, d'une période relativement plus longue que celles mises en œuvre dans d'autres études, (e.g. Alvarez et al., 2002; Buzier et al., 2006 ; Rodriguez-Garcia et al., 2011; Oursel et al., 2013), permettant de saisir avec plus de précision les variances quotidiennes du comportement des ETM.

Au-delà des tendances générales observables sur l'ensemble des ETM, certains éléments montrent certaines spécificités, en particulier Ag. Des concentrations totales de Ag entrant dans la station d'épuration au cours de cycles quotidien et hebdomadaire sont fortes (jusqu'à ~ 2,8 $\mu g.L^{-1}$). Ces concentrations montrent une diminution lors des weekends ainsi que des pics matinaux importants. Ceux-ci peuvent indiquer la mobilisation d'Ag issu de l'usage des produits de soins et cosmétiques (PCP), mais sont probablement majoritairement rejetés par les hôpitaux et autres établissements de santé.

L'abattement total est d'environ 70 % ou plus pour la plupart des métaux. La majorité de l'abattement d'ETM dans les stations d'épuration se produit lors de l'étape de décantation avec l'abattement des MES. La phase de décantation se montre la plus efficace pour

l'abattement des métaux dissous. A l'inverse, le traitement par boue activée/filtration biologique n'a que peu d'effet sur l'abattement de la plupart des métaux dissous. Typiquement, l'abattement des métaux dissous est < 60 %. Ce manque d'efficacité du traitement à abattre les ETM dissous résulte probablement de leur désorption depuis la phase particulaire vers la phase dissoute pendant le processus de traitement biologique. En ce qui concerne Ni, As et Zn, les abattements sont très variables dans le temps. Ils sont globalement nuls et un phénomène d'addition (particulaire vers dissous) de plus de 100 % est identifié pour Ni.

Après la rénovation de la STEP Louis Fargue, l'abattement total est en moyenne supérieur pour la MES (~ 5 %) et pour la plupart des métaux (~ 2 % : Ag, à 20 %: Cu). Toutefois, l'abattement total semble être moins efficace pour As (~ - 7 %). Concernant l'abattement des métaux dissous, la nouvelle STEP Louis Fargue est aussi efficace que l'ancienne station pour la plupart des métaux. Toutefois, une addition de Zn dissous de 45 % est constatée, soit 37 % de plus qu'en 2011. L'abattement de Ni dissous après la rénovation est de 50 %, alors qu'on constatait une addition en 2011.

Milieu aquatique/naturel

En appliquant les critères SEQ, les concentrations en Zn et Cu dissous des eaux usées sortantes sont potentiellement problématiques. Ces résultats laissent penser que les apports métalliques urbains via les stations d'épuration peuvent augmenter de manière significative les concentrations en Zn et Cu directement biodisponibles dans l'estuaire fluvial de la Gironde, et affecter la qualité des eaux de la Garonne et de l'estuaire fluvial de la Gironde.

Les boues d'épuration sont valorisées pour la production de compost normalisé et/ou font l'objet de plans d'épandage en agriculture. Les sables produits sont également utilisés comme matériau de construction. Bien que les concentrations en ETM dans les boues demeurent en deçà des limites légales (définies par l'arrêté 08/01/98) d'un facteur de 2 à 10 pour les usages agricoles, elles sont largement supérieures à leurs concentrations naturelles. Les coefficients multiplicateurs entre les concentrations des argiles du bruit de fond géochimique local (carotte de la Jalle) et celles des boues des STEP sont de l'ordre de 30 pour Cu et Hg, de 15 pour Ag, de 3 à 7 pour Zn, Cd, et Pb, et inférieurs à l'unité pour Ni, Cr, et As. Les boues montrent des

concentrations en Hg, Ag, Cr, Cu et Zn nettement supérieurs à celles des sables, dont la qualité représente un problème de gestion et de valorisation moins sévère. Toutefois, la valorisation des boues d'épuration, non débarrassées de leurs métaux, contribue à la dispersion définitive des métaux dans les sols.

Bilan de réactivité

Stations d'épuration et milieu aquatique/naturel

Dans les STEP, les ETM Cd, Cr, Pb, et Cu sont majoritairement portés par la phase particulaire, alors que pour As, Ni et Zn, la phase dissoute domine. Une majorité d'ETM est abattue lors du processus de décantation. Les résultats de l'étude montrent une diminution générale des coefficients de partage (*log* K_d) liée au traitement des eaux usées, pour la plupart des éléments étudiés et quelles que soit les conditions de pluviométrie. La diminution des coefficients de partage peut être attribuée au traitement physicochimique des eaux usées des STEP. Les ETM qui sont rejetés dans l'estuaire fluvial sont donc majoritairement sous forme dissoute/colloïdale < 0,2 µm, et ainsi fortement biodisponibles à proximité des sorties des STEP ou adsorbés par les particules du bouchon vaseux en période de faible débit du fleuve. Le débit des STEP est bien moindre que celui de l'estuaire fluvial, et les effets immédiats des apports en ETM sont de ce fait assez faibles. Cependant, les temps de résidence de l'eau et des particules devant Bordeaux augmentent en condition d'étiage. De ce fait, les apports en ETM en provenance des eaux usées s'accumulent dans l'estuaire fluvial, et peuvent être remobilisés dans le gradient de salinité de la Gironde. L'équilibre change en faveur de la phase dissoute à mesure que la salinité augmente. Ces résultats montrent clairement que les apports urbains de certains éléments (e.g. Ag, Cu) modifient les charges métalliques dans la branche de la Garonne, et modifient même les flux d'ETM de l'estuaire fluvial de la Gironde, en particulier lors de situations combinant débit d'étiage et orages d'été.

D'après les résultats obtenus par spéciation opérationnelle des ETM dans les boues et les composts étudiés, la fraction potentiellement biodisponible (extraction acide par HCl 1M) en Cd, Ag, Pb, Cu, et Zn est comprise entre 70 % et 100 % de la concentration totale. Cependant, il est nécessaire de tenir compte du fait que les boues d'épuration épandues sur les sols peuvent être soumises à une variété de facteurs physiques et chimiques qui jouent sur la

disponibilité des ETM dans un écosystème. De ce fait, un suivi continu et des études additionnelles sur l'accumulation de ces ETM devront être menés dans un futur proche pour en mesurer les effets à long terme, l'impact des activités humaines et leur influence sur les processus géochimiques dans les systèmes agricoles côtiers.

Bilans de masse

Stations d'épuration

Ce travail a montré l'effet de la pluviométrie sur les flux quotidiens en métaux. Les épisodes pluvieux (> à 1 $mm.j^{-1}$) ont pour effet d'augmenter les flux métalliques quotidiens entrant dans les STEP. Lors des périodes humides, les flux d'eaux usées entrant dans les STEP augmentent jusqu'à 150 % à Louis Fargue et jusqu'à 60 % à Clos de Hilde. L'augmentation des flux en ETM est spécifique à chaque élément, selon l'ordre croissant suivant : Ag, As, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb. Elle est comprise entre ~ 65 % (Ag) et 200 % (Pb) par rapport aux flux déterminés en période sèche (< 1 $mm.j^{-1}$). Pour l'ensemble des métaux, les flux entrants sont plus importants à Louis Fargue qu'à Clos de Hilde, avec jusqu'à ~ 10 fois plus pour Cd et ~ 5 fois plus pour Pb. Cette différence peut au moins partiellement être attribuée au fait que Louis Fargue peut contenir jusqu'à 60 % d'eau provenant du ruissellement pluvial, alors que cette proportion est < 20 % à Clos de Hilde.

Milieu aquatique/naturel

L'impact potentiel des flux des ETM urbains sur le milieu aquatique/naturel (i.e. la Garonne et l'estuaire de la Gironde) a été analysé en comparant les flux des ETM en provenance des STEP avec ceux du bassin versant de la Garonne (site de La Réole) lors de périodes de faible débit. Dans ces conditions de faible débit, les flux de Cu et Zn particulaires moyens sortant des STEP sont supérieurs aux valeurs minimum sur le site de la Réole. De plus, les flux moyens de Zn total et particulaire (7925 $g.j^{-1}$; 2300 $g.j^{-1}$), de Pb total maximum (1150 $g.j^{-1}$) et de Cu total maximum (3870 $g.j^{-1}$) sont comparables en magnitude à leurs flux minimum respectifs à la Réole. Au cours d'orages d'été intenses, les flux de Zn total et particulaire maximum (11200 $g.j^{-1}$; 6390 $g.j^{-1}$), de Pb particulaire et dissous maximum (1090 $g.j^{-1}$; 96 $g.j^{-1}$), et de Cu particulaire maximum (3350 $g.j^{-1}$) ont été supérieurs à leurs flux respectifs au site de la Réole. Pour ces métaux, la contribution de la ville aux apports

estuariens semble significative en période de fort étiage. Pour Cd, As, Cr, Ni, les flux du bassin versant de la Garonne sont largement supérieurs à ceux de la ville. En période de faible débit, les eaux usées qui sortent des stations de la CUB augmentent le flux des métaux venant de l'amont (La Réole) de 2 % (As) à plus de 300 % (Ag) en 2011. Pour l'ensemble des métaux étudiés, la contribution de la ville aux apports estuariens est donc importante en période de fort étiage.

Les flux annuels des ETM sortant de la CUB ont été réévalués après la rénovation de la station d'épuration Louis Fargue. Les flux sont peu différents et/ou diminuent pour tous les ETM, sauf As. Les flux dissous de Ag, Cr, Ni et Zn sortant de la nouvelle STEP Louis Fargue ont diminué, alors que ceux de As, Cr, Pb et Cu semblent avoir augmenté.

Un bilan de masse total des STEP montre que plus de 70 % des métaux, polluants indestructibles, sortent des STEP sous forme de sables et de boues d'épuration. A titre d'exemple, ~ 12,5 $t.an^{-1}$ de Zn sont potentiellement disséminées dans l'environnement. Dans le système du bassin de la Gironde et dans le milieu environnant, les sédiments accumulent activement les ETM d'origine anthropique. Parmi ces sources anthropiques, on compte les sédiments issus de l'érosion des sols agricoles, des routes, et/ou des matériaux de construction qui font fonction de piège temporaire pour les ETM. Ces sources incluent aussi les sous-produits du traitement des eaux usées.

Perspectives

Les résultats présentés ici établissent une base d'informations et permettent d'évaluer les contributions réelles et les impacts potentiels des quantités d'éléments traces métalliques urbains provenant des stations d'épuration de la CUB. De tels impacts étant importants au sein d'un des principaux estuaires européens, il est probable que ces impacts devraient être plus forts au sein de systèmes avec des densités de population comparables et des facteurs de dilution moindres (eaux usées/eaux de réception). A l'avenir, les travaux sur ce sujet devront porter sur les variations de proportions entre les systèmes urbains et les eaux réceptrices ainsi que sur le fonctionnement spécifique de systèmes côtiers aux caractéristiques différentes (e.g. l'amplitude de marée, les concentrations en MES, les temps de résidence, etc.). La clé de la compréhension des interactions multiples entre systèmes urbains et fluvio-estuariens réside dans une recherche qui intègre à la fois les processus biogéochimiques estuariens/côtiers et

urbains. Une telle recherche intégrée marque aussi une étape cruciale de la gestion durable des ressources côtières confrontées à une pression démographique croissante.

Les résultats de ce travail montrent clairement que les flux des ETM augmentent fortement lors d'orages, ainsi l'impact est d'autant plus important sur les eaux réceptrices lorsque le débit fleuve sera à son minimum. Une modélisation des dynamiques des ETM en provenance des STEP et des ETM de l'estuaire fluvial montrerait en détail les différents scénarios possibles en fonction des conditions fluviales. Cependant, le fait que les flux des ETM en provenance des STEP soient largement supérieurs à ceux des flux amont lors des périodes de faible débit demeurera. C'est pourquoi une démarche lucide et volontariste consisterait en la surveillance et une vigilance accrue lors de périodes d'étiage, qui souvent sont associées à des orages de forte intensité. Dans de telles conditions, une utilisation temporaire (i.e. jusqu'à ce que le débit du fleuve soit assez important), des installations de stockage pour conserver les effluents des STEP qui parfois sont déversés directement dans la Garonne, pourrait réduire l'impact potentiel d'importants flux d'ETM sur la faune et la flore.

D'une manière générale, les sols agricoles reçoivent des apports importants en ETM via l'épandage de fertilisants contaminés. Enfin, l'augmentation de la présence de nanoparticules dans les produits industriels et d'usage domestique, alors que leurs effets sur l'environnement demeurent mal connus, rendent d'autant plus nécessaire des recherches ciblées sur les nanoparticules métalliques qui impactent localement ou à distance, immédiatement ou à long terme les écosystèmes aquatiques. La recherche scientifique actuelle porte une attention particulière à l'usage de plusieurs ETM (e.g. Zn, Ag) dans les nanotechnologies en raison de leurs propriétés physicochimiques. Ces propriétés peuvent créer des effets indésirables sur les populations bactériennes utilisées dans les systèmes de traitement des eaux usées. En 2015, la connaissance de cet effet potentiel demeure limitée. Il est clair que les effets des concentrations et de la biodisponibilité des ETM sous forme de nanoparticules dans des conditions estuariennes chimiques et hydrauliques variables, ainsi que la contribution des ETM urbains aux contaminations côtières, nécessitent des travaux plus approfondis.

Pour cela, de nouvelles données mesurant les apports en métaux en provenance d'agglomérations urbaines aux systèmes aquatiques côtiers devront être obtenues, en ce qui concerne plus particulièrement:

(i) L'importante variété de métaux pour lesquels aucune information n'existe

(ii) L'importante variété de sources de métaux possibles dans les grandes villes

(iii) L'importante variété des scénarios possibles responsables du devenir des métaux.

A l'issue de ce travail, il semble important de noter des volontés et des actions positives des partenaires publics (CUB) et privés (Lyonnaise des eaux) pour limiter les rejets directs de polluants métalliques dans la Garonne. Toutefois, d'autres initiatives devront être prises pour limiter la dispersion des métaux dans l'environnement, voire en récupérer une partie.

A l'horizon de la fin du siècle, il est très probable que les ressources minières en certains métaux ne suffiront pas à répondre à la demande. Limiter les usages dispersifs des métaux devrait donc être considéré comme un acte écologique et économique de développement durable pour les générations futures.

BIBLIOGRAPHIE

A

Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. Estuar. Coastal Shelf Sci. 54, 241-262.

Adamsson, M., Dave, G., Forsberg, L., Guterstam, B., 1998. Toxicity identification evaluation of ammonia, nitrite and heavy metals at the Stensund Wastewater Aquaculture Plant, Sweden. Water Sci. Technol. 38, 151-157.

Adriano, D.C., 2001. Elements in terrestrial environments: biochemistry, bioavailablity, and risk of metals. Springer Verlag (2nd Edition).

ADEME, 1997. Gisement et valorisation des emballages en France, données et références, Ademe, 17-79 p.

ADEME, 1995. Les déchets en France, Paris, 16 p.

AFNOR, 2005. Norme NF EN 872. Qualité de l'eau - Dosage des matière en suspension, Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre.

AFNOR, 1995. Norme NF ISO 11466. Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale. In: Qualité du sol, Volume 1. Paris: editions AFNOR, 1999, 458–464.

Alcamo, J., Henrichs, T., Rosch, T., 2000. World Water in 2025: Global Modeling and Scenario Analysis, In Rijsberman (Ed.), World Water Scenarios Analyses, Earthscan Publications, London.

Alvarez, E.A., Mochon, M.C., Sanchez, J.C.J. Rodriguez, M.T., 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from waste-water treatment plants. Chemosphere 47,765–775.

Anderson, D.M., Morel, F.M.M., 1978. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis1*. Limnol. Oceanogr. 23, 283-298.

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guérin, F., Masson, M., Robert, S., 2007. Budgets of Mn, Cd, and Cu in the macro tidal Gironde Estuary. Mar. Chem. 107, 433-448.

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. Sci. Total Environ. 363, 216-236.

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2004a. Cadmium transport in the Lot–Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation. Sci. Total Environ. 319, 197-213.

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004b. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). Appl. Geochem. 19, 769-786.

Audry, S., 2003. Bilan géochemique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1 (France), 413 pp.

B

Ball, J.E., Jenks, R., Aubourg, D., 1998. An assessment of availability of pollutants constituents on road surfaces. Sci. Total Environ. 209, 243-254.

Bãnaru, D., Carlotti, F., Barani, A., Grégori, G., Neffati, N., Harmelinvivien, M., 2014. Seasonal variations of stable isotope ratios of size-fractionated zooplankton in the Bay of Marseille (MW Mediterranean Sea). J. Plankton Res. 36, 145-156.

Barnes, D., Bliss, D., 1983. Biological control of Nitrogen in wastewater treatment. E. & F.N. Spon, London.

Barriada, J.L., Tappin, A.D., Evans, E.H., Achterberg, E.P., 2007. Dissolved silver measurements in seawater. Trends Anal. Chem. 25, 809-817.

Beiersdorf, A.G., 2010. Nivea for Men - Silver Protect. http://www.niveaformen.de/silver-gewinnspiel#/siteExtension/ (accessed in 2013).

Benedetti, M.F., Mounier, S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. Hydrol. Process. 17, 1363-1377.

Benoit, G., Rozan, T., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. Geochim. Cosmochim. Acta. 63, 113-127.

Bermond, A.P., Yousfi, I., 1997. Reliability of comparisons based on sequential extraction procedures applied to soil samples: the thermodynamic point of view. Environ. Technol. 18, 219-225.

Berti, W.R., Jacobs, L.W., 1996. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge application. J. Environ. Qual. 2, 1025–1032.

Birth, G.A., 2003. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In: Woodcoffe, C.D; Furness, R.A. (eds.) Coastal GIS 2003. Wollongong University Papers in Centre for Maritime Policy, 14, Australia.

Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). Hydrobiologia. 410, 331-341.

Bordas, F., Bourg, A. C. M., 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load.Water Air Soil Pollut. 103, 137-149.

Bourg, A.C.M., Loch, J.P.G., 1995. Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: W. Salomons and W.M. Stigihani (Ed.). Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments, Springer, 87-102.

Bourg, A.C.M., 1987. Trace metal adsorption modeling and particle-water interactions in estuarine environments. Cont. Shelf Res. 7, 1319-1332.

Boutier, J., Chiffoleau, J.F., Gonzalez, J.L., Lazure, P., Auger, D., Truquet, I., 2000. Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France). Oceanol. Acta 23, 745-757.

Boyle, E.A., Collier, R., Dengler, R.F., Edmond, J.M., Ng, A.C., Stallard, R.F., 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. Geoch. Cosmochim. Acta. 38, 1710-1728.

Braam, F., Klapwijk, A., 1981. Effect of copper on nitrification in activated sludge. Water Res., 15, 1093-1098.

Braguglia, C.M., Marani, D., Mininni, G., Mescia, P., Bemporad, E., Carassiti, F., 2004. Multifaced approach of caracterization of solid residues from sludge inceneration. Water Air Soil Pollut. 158, 193-205.

Brewstar, M.D., 1994. Removing arsenic from contaminated water. Water Environ. & Tech. 4, 54-57.

Brookes, P.C., McGrath, S.P., 1984. Effects of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass. J. Soil Sci. 35, 341–346.

Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environ. Pollut. 76, 89-131.

Bubb, J.M., Lester, J.N., 1996. Factors controlling the accumulation of metals within fluvial systems. Environ. Monit. Assess. 41, 87-105.

Bubb, J.M., Lester, J.N., 1991. The impact of heavy-metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. Sci. Total Environ. 100, 207-233.

Buffle, J., Leppard, G.G., 1995. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behaviour of colloidal material. Environ. Sci. Technol. 29, 2169-2175.

Buffle, J., Van Leeuwen, H.P., 1992. Environmental particlesI. Environmental, analytical and physical chemistry series. Van Leeuwen HP (Ed.). Lewis Publishers, 1992, 552 pp.

Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M., Keirbulck, M., Mouchel, J.M., 2011. Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River. Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C. 26, 500-505.

Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M., Martin dit Meriadec, C., Rousselot, O., Mouchel, J.M., 2006. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. Chemosphere 65, 2419-2426.

C

CE No 60/2000. Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal Officiel des Communautés Européennes, N° L 327 du 22.12.2000.

Castaing, P., 1981. Le transfert à l'océan des suspensions estuariennes. Cas de la Gironde. Thèse de doctorat. Université Bordeaux I, France. pp. 530.

Castaing, P., Allen, G.P., 1981. Mechanisms controlling seaward escape of suspended sediment from the Gironde: A macrotidal estuary in France. Mar. Geol. 40,101-118.

Castaing, P., Jouanneau, J.M., 1979. Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'Estuaire de la Gironde. J. Recher. Océanograph. IV, 41-52.

Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Dabrin, A., Lanceleur, L., Masson, M., 2009. Seasonal variability of gaseous mercury at the air-water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France). Mar. Chem. 117, 42-51.

Castelle, S., 2008. Spéciation et réactivité du mercure dans le système fluvio-estuarien girondin. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, France. pp. 215.

Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J-P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. Appl. Geochem. 22, 1359-1370.

Cauwet, G., 1994. HTCO method for dissolved organic carbon analysis in sea water: inlfuence of catalyst on seawater: influence of catalyst on blank evaluation. Mar. Chem. 10, 1025-1037.

Cauwet, G., Gadel, F., de Souza Sierra, M.M., Donard, O., Eward, M., 1990. Contribution of the Rhône River to organic carbon inputs to the Northwestern Mediterranean Sea. Cont. Shelf Res. 10, 1025-1037.

CE No 2008/105/CE. Directive du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. Journal Officiel de l'Union Européenne L 348 du 24 décembre 2008, p. 84-97.

Chander, K., Brookes, P.C., 1993. Residual effects of zinc, copper and nickel in sewage sludge on microbial biomass in a sandy loam. Soil Biol. Biochem. 25, 1231–1239.

Chander, K., Brookes, P.C., 1991. Effects of heavy metals from past applications of sewage sludge on microbial biomass and organic matter accumulation in a sandy loam and silty loam UK soil. Soil Biol. Biochem. 23, 927–932.

Cheremisinoff, N.P., 2002. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies Butterworth-Heinemann, Boston pp. 636.

Chéry, L., Gateau, C., 1998. Mise à disposition de l'inventaire géochimique sur le territoire national (pouridentifier les zones à risques de teneurs naturelles élevées en métaux lourds dans les eaux destinées àl'AEP), in: B.R.G.M (Ed.), Rapport n°R40207.

Cheung, K.C., Poon, B.H.T., Lan, C.Y., Wong, M.H., 2003. Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from cities in the Pearl River Delta, South China. Chemosphere 52, 1431-1440.

Chiffoleau, J.F., Auger, D., Roux, N., Rozuel, E., Santini, A., 2005. Distribution of Silver in mussels and oysters along the French coasts: Data from the monitoring program. Mar. Pollut. Bull. 50, 1719-23.

Chiffoleau, J.F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition, and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. Mar. Chem. 47, 145-158.

Chipasa, K., 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. Waste Manage. 23, 135-143.

Choubert, J.M., Coquery M., 2009. "Sampling and sample-processing strategy for the quantification of priority and emerging substances in wastewater: focus on the AMPERES project." TSM Numero 4 (104th year).

Cohen, J.E., 2001. World population in 2050: assessing the projections. Conference Series-Federal Reserve Bank of Boston, 46, 83–113.

Commision Internationale pour la Protection du Rhin, 1999. Inventaire des apports de substances prioritaires dans le Rhin 1996, December 1999. p. 1-87.

Comber, S., Gardner, M., 2003. Chromium redox speciation in natural waters. J. Environ. Monit. 5, 410-413.

Cossa, D., Coquery, M., Gobeil, C., Martin, J.-M., 1996. Mercury fluxes at the ocean margins. In: Global and regional mercury cycles. Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (Ed.). NATO ASI Series 2. Environment-Vol 21. Kluwer Acad. Publish., 563 pp.

Cossa, D., Thibaud, Y., Romeo, M., Gnassi-Barelli, M., 1990. Le mercure en milieu marin: biogéochemie et écotoxicologie. Edition Ifremer, Rapp. Sci. Techn. 19, 130 pp.

Costa, M., 1997. Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans. Crit. Rev. Toxicol. 27, 431-442.

Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J.F., 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine - Enguialès, Aveyron, France. Appl. Geochem. 18, 395-408.

Cowan, C.E., Jenne, E., Crecelius, E.A., 1985. Silver speciation in seawater: the importance of sulfide and organic complexation. In: Marine and Estuarine Geochemistry. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI. 15-17.

Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007a. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. Appl. Geochem. 22, 821-36.

Coynel, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Girardot, N., Blanc, G., 2007b. Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. Water Res. 41, 3420-28.

Coynel, A., Schäfer, J., Hurtez, J-E., Dumas, J., Etcheber, H., Blanc, G., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. Sci. Total Environ. 330, 233-247.

Cullen, J.T., Chase, Z., Coale, K.H., Fitzwater, S.E., Sherrell, R.M., 2003. Effect of iron limitation on the cadmium to phosphorous ratio of natural phytoplankton assemblages from the Southern Ocean. Limnol. Oceanogr. 48, 1079–1087.

D

Dabrin, A., 2009. Mécanismes de transfert des éléments traces métalliques (ETM) et réactivité estuarienne - Cas des systèmes Gironde, Charente, Seudre et Baie de Marennes Oléron. Thèse de doctorat.Université de Bordeaux 1, France. pp. 363.

Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N., Coynel, A., 2009. Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary. Estuar. Coast. Shelf Sci. 84, 429-439.

Davis, J.A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 679-691.

Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol. 12, 1309-15.

DCE, Directive 2000/60/CE du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 32000L0060, adoptée le 23 octobre 2000, JO du 22 décembre 2000, p. 1-73.

De Vitre, R., Belzile, N., Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides: Limnol. Oceanogr. 36, 1480–1485

Deycard, V.N., Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Petit, J.C.J., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Ventura, A., 2014. Contribution and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater. Mar. Chem. 197, 123-134.

Diamond, M.L., 1995. Application of a mass balance model to assess in place arsenic pollution. Environ. Sci. Technol. 29, 29-42.

Dilek, F.B., Yetis, U., 1992. Effects of heavy metals on activated sludge process. Water Sci. Technol. 26, 801–813.

DIREN from <http://www.environnement-annuaire.net/site-183-DIREN-Aquitaine.html> (accessed in 2013).

Doelman, P., 1985. Resistance of soil microbial communities to heavy metals. In Microbial Communities in Soil. Eds Jensen, V., Kjoller, A., Sorensen, V. Elsevier, London 369–384.

Done, A.K., Peart, A.J., 1971. Acute toxicities of arsenical herbicides. Clin. Toxicol. 4, 343-55.

Douglas, I., Lawson, N., 2001. The human dimensions of geomorphological work in Britain. J. Ind. Ecol. 4, 9–33.

Doxaran, D., Froidefond, J.M., Castaing, P., Babin, M., 2009. Dynamics of the turbidity maximum zone in a macrotidal estuary (the Gironde, France): Observations from field and MODIS satelite data. Estuar. Coast. Shelf S. 81, 321-332.

Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J., Polve, M., Bénézeth, P., Vervier, P., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. Chem. Geol. 160, 63-80.

E

ECR, 2001. European Commision report: Pollutants in urban waste water and sewage sludge. Final report prepared by ICON, I C Consultants Ltd. London, United Kingdon. Office for official publications of the European Communities, Luxembourg.

Eisler, R., 1996. Silver hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Washington D.C., USA: U.S. Department of the Interior. Report No. 32.

Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velaquez, Z., Achterbeg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ria of Huelva (south-west Spain). Sci. Total Environ. 227, 73-83.

Ellis, B., 1986. Pollution aspects of urban runoff, in Urban runoff pollution, H.C. Torno, J. Marsalek et M. Desbordes, (Ed.), Springer Verlag, Berlin, New York.

Engel, D.W., Sunda, W.G., Fowler, B.A., 1981. Factors affecting trace metal uptake and toxicity to estuarine organisms. I. Environmental parameters. In: Biological Monitoring of Marine Pollutants. Academic Press, New York, 127-144.

Essien, J.P., 2007. Ecology and physiological diversity of heterotrophic and hydrocarbon utilizing organisms in sediments of the Niger Delta Mangrove swamp ecosystem. Ph.D. Thesis, University of Calabar, Calabar, Nigeria, 500 pp.

Etcheber, H., Schmidt, S., Sottolichio, A., Maneux, E., Chabaux, G., Escalier, J-M., Wenneke, H., Derriennic, H., Schmeltz, M., Quéméner, L., Repecaud, M., Woerther, P., Castaing, P., 2011. Monitoring water quality in estuarine environments: lessons from MAGEST monitoring program in the Gironde fluvial-estuarine system. Hydrol. Earth Syst. Sci. 15, 831-840.

Etcheber, H., Taillez, A., Abril, G., Garnier, J., Servais, P., Moatar, F., Commarieu, M.-V., 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. Hydrobiologia 588, 245–259.

F

Fabrega, J., Louma, S.N., Tyler, C.R., Galloway, T.S., Lead, J.R., 2011. Silver Nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment. Environ. Int., 37, 517-531.

Feng, H., Han, X., Zhang, W., Yu, L., 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. Mar. Pollut. Bull., 49, 910-915.

Fergusson J.E., 1990. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon, Oxford. Fitzgerale.

Finney, B.P., Lyle, M.W., Heath, G.R., 1988. Sedimentation at MANOP site H (Eastern Equatorial Pacific) over the past 400,000 years: climatically induced redox effects on transitionmetal cycling. Paleoceanography 3, 169–189.

Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.E., Mason, R.P., Nater, E.A., 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. Environ. Sci. Technol., 32, 1-7.

Flegal, A.R., Brown, C.L., Squire, S., Ross, J.M.R., Sceflo, G.M., Hibdon, S., 2007. Spatial and temporal variations in silver contamination and toxicity in San Francisco Bay. Environ. Res., 105, 34–52.

Flegal, A.R., Conaway, C.H., Scelfo, G.M., Hibdon, S.H., Sanudo-Wilhelmy, S.A., 2005. Factors influencing measurements of decadal variations in metal contamination in San Francisco Bay, California. Ecotoxicology 14, 1-16.

Flemming, C.A., Trevors, J.T., 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: A review. Water Air Soil Poll. 44, 143-158.

Forbes, E.A., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. J. Soil Sci. 27, 154-166.

Förstner, U., 1987. Sediment-associated contaminants - an overview of scientific bases for developing remedial options. Hyrdrobiologica 149, 221-246.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1979. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer, Berlin, pp. 486.

Foxgrover, A.C., Higgins, S.A., Ingraca, M.K., Jaffe, B.K., Smith, R.E., 2004. Deposition, erosion, and bathymetric change in South San Francisco Bay: 1858-1983. In: US Geological Survey Open-File Report, 1192-2004.

G

Gagné, F., Blaise, C., Aoyama, I., Luo, R., Gagnon, C., Couillard, Y., Campbell, P.G.C., Salazar, M., 2002. Biomarker study of a municipal effluent dispersion plume for two species of freshwater mussels. Environ. Toxicol. 17, 144–159.

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. In: Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. Drever (Ed.). Elsevier, Oxford, 1-47.

Garcia-Delgado, M., Rodriguez-Cruz, M.S., Lorenzo, L.F., Arienzo, M., Sanchez-Martin, M.J., 2007. Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants. Sci. Total Environ. 382, 82-92.

Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G., Thevenot, D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. Sci. Total Environ. 235, 235-245.

Garnier, J., Laroche, L., Pinault, S., 2006. Determining the domestic specific loads of two wastewater plants of the Paris conurbation (France) with contrasted treatments: A step for exploring the effects of the application of the European Directive. Water Res. 40, 3257-66.

GFMS, New York: World Silver Survey 2013. p.23.

GEODE, 2000. Arrêté du 14/06/00 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire.

Gobeil, C., 1999. Silver in sediments from the St. Lawrence River and Estuary and the Saguenay Fjord. Environ. Sci. Technol. 33, 2953-2957.

Goldschmidt, V.M., 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc. 1937, 655.

Graziano, J., Popovac, D., Factor-Litvak, P., Shrout, P., Kline, J., Murphy, M., 1990. Determinants of elevated blood lead during pregnancy in a population surrounding a lead smelter in Kosovo, Yugoslavia. Environ. Health Perspect. 89, 95-100.

Gromaire-Mertz, M.C., 2000. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire - Caractéristiques et origines. La Houille Blanche 2,66-70

Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial activity along the garonne river and its tributaries (SW France). Estuar. Coast. Shelf S. 48, 401-414.

Guttormsen, A.B., Ueland, P.M., Nesthus, I., Nygard, O., Schneede, J., Vollset, S.E., Refsum, H., 1996. Determinants and vitamin responsiveness of intermediate hyperhomocysteinemia (> or = 40 micromol/liter). The Hordaland Homocysteine Study. J. Clin. Invest. 98, 2174–2183.

H

Hallenbeck, W.H., 1984. Human health effects of exposure to cadmium. Experientia 40, 136-142.

Hani, H., 1991. Heavy metals in sewage sludge and town waste compost. In: Merian E editor. Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Weinheim-New York-Basel-Cambridge. 357-367,

Harrington, J.M., Laforce, M.J., Rember, W.C., Fendorf, S.E. Rosenzweig, R.F., 1998. Phase associations and mobilization of iron and trace elements in Coeur d'Alene Lake, Idaho. Environ. Sci. Technol., 32: 650-656.

Hayes, M.O., 1975. Morphology of sand accumulation in estuary: an introduction to the symposium. In: Estuarine Research, Cronin L.E. (Ed.), Academy Press, New York, 2, 3-22.

Heinloth, K., 2003. Die Energiefrage. Bedarf und Potentiale. Nutzen, Risiken und Kosten. Vieweg. Braunschweig. Wiesbaden. pp. 596.

Henze, M., 1997. Waste design for households with respects to water, organics, and nutrients. Water Sci. Technol. 35, 113-120.

Hochella Jr., M.F., Moore, J.N., Golla, U., Putnis, A., 1999. A TEM study of samples from acid mine drainage systems: Metal-mineral association with implications for transport. Geochim. Cosmochim. Act. 19-20, 3395-3406.

Hodson, R.V., Borgmann, U., Shear, H., 1979. J.O. Nriagu (Ed.). In: Copper in the Environment. Part II: Health Effects, John Wiley and Sons. Toronto. 307-372.

Holmquist, I., 1951. Occupational arsenical dermititis, a study amoung employees at a copper ore smelting work including investigations of skin reactions to contact with arsenic compounds. Acta. Derm. Venereol. 31, 1-214.

Hornberger, M.I., Luoma, S.N., Cain, D.J., Parchaso, F., Brown, C.L., Bouse, R.M., Wellise, C.J., Thompson, J.K., 2000. Linkage of bioaccumulation and biological effects to changes in pollutant loads in South San Francisco Bay. Environ. Sci. and Technol. 34, 2401-09.

Hudson, T.L., Fox, F.D., Plumlee, G.S., 1999. Metal Mining and the Environment, Environmental Awareness Series 3, American Geological Institute, Alexandra,Virginia.

HYDRO. "HYDRO-banque." from <http://www.hydro.eaufrance.fr/selection.php.> (last accessed in 2013). *

I

Illera, V., Walter, P., Souza, P., Cala, V., 2000. Short-term effect of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. Sci. Total Environ. 255, 29–44.

Impellitteri, C.A., Lu, Y., Saxe, J.K., Allen, H.E., Peijnenburg, W.J.G.M., 2002. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. Environ. Int. 28, 401–410.

INERIS, 2008. Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains.Vernieul-en-Halatte, Oise, France.

INSEE (Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques), 2011. <http://www.insee.fr/fr/themes/detail.asp?ref_id=irsd2006&page=irweb/sd2006/dd/sd2006_population.htm> (accessed in 2012).

Irigoien, X., Castel, J., 1997. Light limitation and distribution of chlorophyll pigments in a highly turbid estuary: the Gironde (SW France). Estuar. Coast. Shelf Sci. 44, 507–517.

J

Jackson, T.A., Kipput, G., Hesslein, R.H., Schindler, D.W., 1980. Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes at different pH levels. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37, 2300-2317.

Jackson, G.A., Morgan, J.J., 1978. Trace metal-chelator interactions and phytoplankton growth in seawater media: Theoretical analysis and comparison with reported observations. Limnol. Oceanogr. 23, 268-82.

Jain, C.K., Ali, I., 2000. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. Water Res. 34, 4304-312.

Jakubus, M., Czekala, J., 2001. Heavy metal speciation in sewage sludge. Pol. J. of Environ. Stud. 10, 245-250.

Jouanneau, J.M., Latouche, C., 1981. The Gironde Estuary. Fürchtbauer H, Lisitzyn, A.P., Millerman, J.D., Seibold, E. (Ed.). In: Contribution to sedimentology. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1-115.

K

Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C., 2003. Occurrence and fate of heavy metals in wastewater. Chemosphere 53, 1201-1210.

Katz, S.A., Salem, H., 1993. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. J. Appl. Toxicol. 13, 217-224.

Kersten, M., Förstner, U., 1987. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals -implications for the study of early diagenetic processes. Mar. Chem. 22, 299-312.

Khangarot, B.S., Tripathi, D.M., 1990. Gill damage to catfish, *Saccobranchus fossilis* following exposure to chromium. Water Air Soil Poll. 53, 379-390.

Kinniburgh D.G., Jackson M.L., Syers J.K., 1976. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. Soil Sci. Am. J. 40; pp 796-799.

Kitts, H.J., Millward, G.E., Morris, A.W., Ebdon, L., 1994. Arsenic biogeochemistry in the Humber Estuary, U.K.. Estuar. Coast. Shelf Sci. 39, 157-172.

L

Lanceleur, L., 2011. L'argent : sources, transfert et bioaccumulation- Cas du système fluvio-estuarien girondin. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1 (France), 293 pp.

Lanceleur, L., Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Bossy, C., Baudrimont, M., Glé, C., Larrose, A., Renault, S., Strady, E., 2012. Silver behaviour along the salinity gradient of the Gironde Estuary. Environ. Sci. Poll. Res. 20, 1352-1366.

Lanceleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M., Blanc, G., 2011a. Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. Appl. Geochem. 26, 797-808.

Lanceleur, L., Schäfer, J., Chiffoleau, J.F., Audry, S., Auger, D., Renault, S., Baudrimont, M., Blanc, G., 2011b. Long-term (30 years) records and relationships of cadmium and silver contamination in sediment and oysters from the Gironde fluvial-estuarine continuum. Chemosphere 85, 1299-1305.

Landrigan, P.J., Silbergeld, E.K., Froines, J.R., Pfeffer, R.M., 1990. Lead in the modern workplace. Am. J. Public Health 80, 907-8.

Langston, W.J., Burt, G.R., Pope, N.D., 1999. Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (central North Sea): a mesocosm study. Estuar. Coast. Shelf Sci. 48, 519–540.

Lane, T.W., Saito, M.A., Georget, G.N., Pickering, I.J., Prince, R.C., Morel, F.M.M., 2005. A cadmium enzyme from a marine diatom. Nature 435, 42.

Lanoux, A., 2013. Caractérisation et rôle respectif des apports organiques amont et locaux sur l'oxygénation des eaux de la Garonne estuarienne. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1 (France), 320 pp.

Lanoux, A., Etcheber, H., Smidt, S., Sottolichio, A., Chabaud, G., Richard, M., Abril, G., 2013. Factors contributing to hypoxia in a highly turbid macrotidal estuary (the Gironde, France). Environ. Sci. Processes Impacts 15, 585-595.

Larrose, A., 2011. Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1 (France), 388 pp.

Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. Appl. Geochem. 25, 1912-1923.

Latouche, C., Maillet, N., Faugeres, J.C., 1991. Paleohydrologic exchanges and climates in the northeast Atlantic and their impact upon clay sedimentation (Leg 108). Impacts des échanges paléohydrologiques et des paléoclimats sur la sédimentation argileuse (Leg 108 - Atlantique NE). 49,39-50.

Lee, G.F., Jones-Lee, A., 1997. Hazardous chemical site remediation through capping: problems with long term protection, remediation. 7, 51-57.

Lee, J.S., White, K.L., 1980. A review of the health effects of cadmium. Am. J. Ind. Med. 1, 307-317.

Leeper, G.W., 1978. Managing the heavy metals on the land. Marcel Dekker, New York, 143 pp.

Le Floch, J.F., 1961. Propagation de la marée dynamique dans l'estuaire de la Seine Maritime. Thése de doctorat. Université de Paris, 507 pp.

Legret, M., Nicollet, M., Miloda, P., Colandini, V., Raimbault, G., 1999. Simulation of heavy metal pollution from stormwater infiltration through a porous pavement with reservoir structure. Wat. Sci. Tech. 39, 119-125.

Lemaire, E., Blanc, G., Schäfer, J., Coynel A., 2006. Dissolved trace metal-organic complexes in the Lot-Garonne River system determined by the C18 Sep-pak system. Aquatic Geochem. 12, 21-38.

Lemaire, E., Abril, G., De Wit, R., Etcheber, H., 2002. Effet de la turbitdité sur la dégradation des pigments phytoplanctoniques dans l'estuaire de la Gironde. Compte Rendu Geoscience 334, 251-258.

Lester, J.N. (Ed.), 1987. Heavy Metals in Wastewater & Sludge Treatment Processes. CRC Press Inc., Boca Raton, USA, 208 pp.

Levine, A.D., Tchobanoglous, G., Asano, T., 1991. Size distribution of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability. Water Res. 25, 911–922.

Levine, A.D., Tchobanoglous, G., Asano, T., 1985. Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications J. Wat. Pollut. 57, 805–816.

Levin, G.V., Shapiro, J., 1965. Metabolic uptake of phosphorus by wastewater organisms. J. Wat. Pollut. 37, 800-821.

Lewtas, J., 2007. Air pollution combustion emissions: characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. Mutat Res. 636, 95-133.

Leitão, R.C., Van Haandel, A.C., Zeeman, G., Lettinga, G. 2006. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. Bioresour. Technol. 97, 1105–1118.

Long, E.R., MacDonald, D.D., 1998. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. Hum. Ecol. Risk Assess. 4, 1019-1039.

LR Health & Beauty Systems GmbH. From www.lrworld.com (accessed in 2013).

Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - A review. Sci. Total Environ. 28, 1-22.

Luoma, S.N., Ho, Y.B., 1995. Fate, bioavailability and toxicity of Silver in estuarine environments. Mar. Pollut. Bull. 31, 44-54.

Lyonnaise des Eaux Centre Régional Bordeaux Agglomération, 2010. Manuel d'auto surveillance, Système d'assainissement de Louis Fargues-Bordeaux, p. 12-13.

Lyonnaise des Eaux Centre Régional Bordeaux Agglomération, 2009. Manuel d'auto surveillance, Système d'assainissement de Clos de Hilde-Bégles, p. 11-13.

Lyonnaise des Eaux Centre Régional Bordeaux Agglomération, 2008. Rapport annuel assainissement du délégataire, Communauté Urbaine de Bordeaux, p. 231, 267.

M

Ma, Y., Uren, N.C., 1995. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 26, 3291-3303.

MacDonald, D.D., Ingerosoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Environ. Con. Toxicol. 39, 20-31.

Mackay, D., 2001. Multimedia environmental models: The fugacity approach. 2nd Edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.

Mandarino,J.A., Back, M., 2004. Fleischer's Glossary of Mineral Species, The Mineral Record Inc., Tucson,

Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. Talanta 58, 201-235.

Martin, J-M., Nirel, P., Thomas, A.J., 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. Mar. Chem. 22, 313-341.

Martin, J.H., Knauer, G.A., Gordon, R.M., 1983. Silver distributions and fluxes in north-east Pacific waters. Nature 305, 306-309.

Masson, M., 2007. Sources et transferts métalliques dans le bassin versant de la Gironde-Réactivité et mécanismes géochimiques dans l'estuaire fluvial de la Gironde. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1 (France), 344 pp.

Masson, M., Lanceleur, L., Tercier-Waeber, M., Schäfer, J., Hezard, T., Larrose, A., Blanc, G., 2011a. Distribution and reactivity of oxyanions (Sb, As, V, Mo) in the surface freshwater reaches of the Gironde Estuary (France). Appl. Geochem. 26, 1222-1230.

Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E., Le Coustumer, P., 2011b. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. Sci. Total Environ. 409, 1539-1549.

Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G., Dabrin, A., Castelle, S., Lavaux, G., 2009. Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. Appl. Geochem. 24, 1747-1756.

Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. Sci. Total Environ. 370, 133-146.

McGranahan, G., Balk, D., Anderson, B., 2006. The Rising Tide: Assessing the Risks of Climate Change and Human Settlements in Low Elevation Coastal Zones. Environ. Urban. 12, 17-38.

McGrath, S.P., 1984. Metal concentrations in sludges and soil from a long-term field trail. J. Soil Sci.433, 13–21.

McGrath, S.P., Cegarra, J., 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term application of sewage sludge to soil. J. Agr. Sci. 103, 25–35.

Merian, E. (Ed.), 1991. Metals and their Compounds in the Environment, VCH, Weinheim, Germany.

Meybeck, M., Ragu, A., 1996. River discharge to the Oceans. An Assessment of Suspended Solids, Major Ions, and Nutrients. Environment Information and Assessment Rpt. Nairobi, UNEP.

Monbet, P., 2001. Comportements des métaux (cuivre, plomb, et cadmium) dans un estuaire à fort caractère agricole ; bilan de masse. Cas de la Maie de Morlaix. Thèse de doctorat. Université de Bretagne Occidentale, 196 pp.

Morel, F. M. M., Hudson, R. J. M., 1985. The geobiological cycle of trace elements in aquatic systems: Redfield revisited. In: Stumm, W. (Ed.) Chemical Processes in Lakes, John Wiley, New York, p.251–281.

Morrilo, J., Usero, J., Garcia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southcoast of Spain. Chemosphere 55, 431-442.

Morris, C., 1992. Ed. Academic Press Dictionary of Science and Technology. Academic Press, San Diego, California.

Morse, J.W., Luther III, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 3373-3378.

N

Nagy, G., Korom, I., 1983. Spale Hautsymptome der Arsenvergigturg aut Grund der Arsenendemic in Bugac-Alsomonostor.Z. Hautkr. 58, 961-64.

Navarro, A.F., Cegarra, J., Roig, A., Garcia, D., 1993. Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. Biores. Technol. 44, 203-207.

Needleman, H.L., 1998. Childhood lead poisoning: the promise and abandonment of primary prevention. Am. J. Public Health 88, 1871-77.

Nielsen, J.S., Hrudley, S.E., 1983. Metal loadings and removal at a municipal activated sludge plant. Water Res. 17, 1041-1050.

Nirel, P., Thomas, A.J., Martin, J.M., 1986. A critical evaluation of sequential extraction techniques. In: Speciation of Fission and Activation Products in the environment. Bulman, R.A. and Cooper, J.R. (Ed.). Elsevier, 19-26.

Nishijo, M., Nakagawa, H., Morikawa, Y., 1995. Mortality of inhabitants in an area polluted by cadmium: 15 year follow up. Occup. Environ. Med. 2, 181–184.

NQE, Directive NQE 2008/105/CE du 16 décembre 2008 établissant des Normes de Qualité Environnementale dans le domaine de l'eau. http://www.ineris.fr.

O

Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. Water Res. 33, 2726-2734.

Olivier, B.G., Cosgrove, E.G., 1974. The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. Water Res. 8, 869-874.

Olsen, C.R., Cutshall, N.H., Larsen, I.L., 1982. Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. Mar. Chem., 11, 501-533.

Orsini, L., Bermond, A., 1993. Application of a sequential extraction procedure to calcareous soil samples: preliminary studies. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 51, 97-108.

Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanovic, D., Lucas, Y., 2013. Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. Mar. Pollut. Bull. 69, 137-149.

P

Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environ. Rev. 9, 269-298.

Pedersen, T.F., Vogel, J.S., Soutohn, J.R., 1986. Copper and Manganese in hemipelagic sediments at 21jN, East Pacific Rise: diagenetic contrasts. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 2019–2031.

Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derrienick, H., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). Chem. Geol. 359, 125-135.

Phillips, D.J.H., Rainbow, P.S., 1994. Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants, 2nd Edition. Chapman and Hall, London.

Pickering W.F., 1980; *Zinc interaction by soil/sediment component*; In. (ed) Nriagu J.O. Zinc in the Environment. I. Ecological cycling; John Wiley, New York; pp 71-112.

Pickering W.F., 1979; *Copper retention by soil/sediment component*;In. (ed) Nriagu J.O.; 1979; Copper in the Environment. I. Ecological cycling; John Wiley, New York; pp 323-327.

Pickford, C.J., Brown, R.M., 1986. Comparison of ICP-MS with ICP-ES: detection power and interference effects experienced with complex matrices. Spectrochim. Acta, 41, 183-187.

Pierron, F., Baudrimont, M., Lucia, M., Durrieu, G., Massabuau, J.C., Elie P., Cadmium uptake by the European eel: trophic transfer in field and experimental investigations. Ecotoxicol. Environ. Saf. 70, 10-19.

Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. Appl. Geochem. 16, 1291-1308.

Point, D., 2004. Spéciation et biogéochimie des éléments traces métalliques dans l'estuaire de l'Adour. Thése de doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour (France). 338 pp.

Prasad, A.S., 1991. Discovery of human zinc deficiency and studies in an experimental human model. Am. J. Clin. Nutr. 53, 403-412.

Puckett, L. J., 1995. Identifying the major sources of nutrient water pollution. Environ. Sci. and Technol. 29, 408-414

Purcell, T.W., Peters, J.J., 1997. Sources of Silver in the environment. Environ. Toxicol. Chem. 17, 539-546.

R

Raach, C., Wiggering, H., Bringezu, S., 1999. Stofflussanalyse Abwasser – eine Abschätzung der Substanzflüsse deutscher Kläranlagen, (Substance Flow Analysis of wastewater, estimation of substance flows in German water treatment plants). Wasser 92, 11-35.

Rai, M., Yadav, A., Gade, A., 2008. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnol. Adv. 27: 76-83.

Ramande, F., 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience international, Paris, pp 489.

Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R., 1986. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. Environ. Sci. Technol. 20, 836-840.

Rauch, J.N., Pacyna, J.M., 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. Global Biogeochem. Cy. 23, 1-16.

Reeder, R.J., Schoonen, M.A.A., Lanzirotti, A., 2006. Metal Speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. Rev. Mineral. Geochem. 64, 59-113.

Richert, D.A., Hunter, J.V., 1971. General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent. Water Res. 5, 421-436.

Rivera-Duarte, I., Flegal, A.R., 1997. Pore-water Silver concentration gradients and benthic fluxes from contaminated sediments of San Francisco Bay, California USA. Mar. Chem. 56, 15-26.

Robert, S., Blanc., G., Schäfer J., Lavaux, G., Abril, G., 2004. Metal mobilization in the Gironde estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. Mar. Chem. 87, 1-13.

Robertson, F.N., 1989. Arsenic in ground water under oxidising conditions, south-west United States. Environ. Geochem. Health 11, 171-76.

Rodriguez-Garcia, G., Molinos-Senante, M., Hospido, A., Hernàndez-Sancho, F., Moreira, M.T., Feijoo, G., 2011. Environmental and economic profile of six typologies of wastewater treatment plants. Water Res. 45, 5997-6010.

Rosner, D., Markowitz, G., 1985. A “gift of god”? The public health controversy over leaded gasoline during the 1920’s. Am. J. Public Heath 75, 344-52.

Rozan, T.F., Hunter, K.S., 2001. Effects of discharge on silver loading and transport in the Quinnipiac River, Connecticut. Sci. Total Environ. 279, 195-205.

Rule, K.L., Comber, S.D.W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C.K., Rautiu, R., 2006. Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. Chemosphere 63, 64-72.

S

Salgueiro, M.J., Zubillaga, M., Lysionek, A, Sarabia, I., Caro, R., De Paoli, T., Hager, A., Ettlin, E., Weill, R., Boccio., R.J., 2000. Bio-availability, biodistribution and toxicity of Biol.-Zn-AAS: A new zinc source. Comparative studies in rats. Nutrition 16, 762–766.

Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. J. Geochem. Explor. 52, 5-23.

Sautour, B., Gonthier, P., Vervier, P., 2006. The Gironde Estuary: a relatively well-preserved, though fragile ecosystem, In: North-Atlantic Estuaries: Problems and Perspectives, GIP Seine-Aval, Dauvin, J.C. (Ed.), 13-18.

Schäfer, J., Blanc, G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. Sci. Total Environ. 298, 103-118.

Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneaux, E., Etcheber, H., 2002. Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. Mar. Chem. 79, 229-242.

Schmitt, H.W., Sticher, H., 1991. *Heavy metals compounds in the soil.* In: (ed) Merian E.; Metals and their compounds in the environment; VHC, Weinheim ; pp 311-331

Schnittzer, M., Kan, S.U.; 1972. *Humic substances in the Environment*; Marcel Dekker New York; 327 pp.

Segura, M., Cámara, C., Madrid, Y., Rebollo, C., Azcárate, J., Kramer, G.N., Gawlik, B.M., Lamberty, A., Quevauviller, P., 2004. Certified reference materials (CRMs) for quality control of trace-element determinations in wastewaters: TrAC. Trends Anal. Chem. 23, 194-202.

SEQ-Eau, 2003. Système d'Evaluation de la Qualité des Eaux, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable-Agences de l'Eau, France.

Shafer, M.M., Hoffman, S.R., Overdiere, J., Armstrong, D.E., 2004. Physical and kinetic speciation of copper and zinc in three geochemically contrasting marine estuaries. Environ. Sci. Techn. 38, 3810-3819.

Shafer, M.M., Overdrier, J.T., Armstrong, D.E., 1998. Removal, Partitioning, and Fate of Silver and Other Metals in Wastewater Treatment Plants and Effluent-Receiving Streams. Environ. Tox. Chem. 17, 630-641.

Sharp, J., 1993. The dissolved organic carbon controversy: an update. Oceanography 6:45-50.

Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Richard, A.J., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 1233–1246.

Sholkovitz, E.R., Boyle, E.A., Price, N.B., 1978. The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. Earth Plant. Sci. Lett. 40, 130-136.

Sholkovitz, M.K., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during mixing of river water and sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 831-845.

Siegel, F.R., 2002. Enviromental geochemistry of potentially toxic metals. Berlin 7 Springer-Verlag; 218 pp.

Small, C., Cohen, J.E., 2004. Continental physiography, climate and the global distribution of human population. Curr. Anthropol. 45, 269-277.

Small, C., Nicholls, R.J., 2003. A Global Analysis of Human Settlement in Coastal Zones. J. Coastal Res. 19, 584-599.

Smith, A.H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M.N., Goeden, H.M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H.M., Wood, R., Kosnett, M.J., Smith, M.T., 1992. Environ. Health Persp. 97, 259-67.

Smith, G.J., Flegal, A.R., 1993. Silver in San Francisco Bay estuarine waters. Estuaries 16, 547-558.

Smith, K.S., Huyck, H.L.O., 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J. (Ed.). In: The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, vol. 6A, Chapter 2: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., 29–70.

Sohrin, Y., Matsui, M., Kawashima, M., Hojo, M., Haszgawa, H., 1997. Arsenic biogeochemistry affected by euthrophication in Lake Biwa, Japan. Environ. Sci. Technol. 31, 2712-2720.

Soon, Y.K., Bates, T.E., Moyer., J.R., 1978. Land application of chemically treated sewage sludge. II. Effects on plant and soil phosphorus, potassium, calcium and magnesium and soil pH. J. Environ. Qual. 19, 269–273.

Sörme, L., Lagerkvist, R., 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. Sci. Total Environ. 298, 131-145.

Sottolichio, A., Castaing, P., 1999. A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde Estuary. Compt. Rend. Acad. Sci. – Ser. IIA: Earth and Planet Science 329, 795-800.

Sparks, D.L., 2005. Toxic metals in the environment: the role of surfaces. Elements 1, 193-197.

Spellman, F.R., 2009. The handbook of wastewater management, Taylor and Francis group L.L.C. Boca Raton, FL F.R. pp.769.

Stangl, G.I., Roth-Maier, D.A., Kirchgessner, M., 2000. Vitamin B-12 deficiency and hyperhomocysteinemia are partly ameliorated by cobalt and nickel supplementation in pigs. J. Nutr.130: 3038–3044.

Stephenson, T., 1987. Sources of heavy metals in wastewater and sludge treatment processes. v. 1. Sources, Analysis, and Legislation. Lester, J. N. (Ed.) CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 31-63.

Stephenson, T., Lester, J.N., Perry, R., 1985. Advanced wastewater treatment for biological phosphorus removal. Proc. Int. Conf. Strategies for Phosphorus removal in the Environment. Selper Ltd, UK, 192-197.

Stiff, M.J., 1971. The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them. Water Res. 5, 585-599.

Strady, E., 2010. Mécanismes biogéochimiques de la contamination des huîtres *Crassostrea gigas* en cadmium en baie de Marennes Oléron. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1 (France), 250 pp.

Strady, E., Schäfer, J., Baudrimont, M., Blanc, G., 2011a. Tracing cadmium contamination kinetics and pathways in oysters (*Crassostrea gigas*) by multiple stable Cd isotope spike experiments. Ecotoxicol. Environ. Saf. 74, 600-606.

Strady, E., Blanc, G., Baudrimont, M., Schäfer, J., Robert, S., Lafon, V., 2011b. Roles of regional hydrodynamic and trophic contamination in cadmium bioaccumulation by pacific oysters in the Marennes-Oléron Bay (France). Chemosphere 84, 80-90.

Strady, E., Blanc, G., Schäfer, J., Coynel, A., Dabrin, A., 2009. Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). Estuar. Coastal Shelf Sci. 83, 550-560.

Sundra, W.G., Guillard R.R.L., 1976. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. J. Mar. Res. 34, 511-529.

Surittanonta, S., Sherrad, J.H., 1981. Activated sludge nickel toxicity studies. J. Water Pollut. Control Fed., 53, 1314–1322

T

Tappin, A.D, Barriada, J.L, Braungardt, C.B, Evans, E.H, Patey, M.D, Achterberg, E.P., 2010. Dissolved Silver in European estuarine and coastal waters. Water Res. 44, 4204-16.

Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P., 2000. IUPAC guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of trace elements. Pure Appl. Chem., 72, 72-143.

Tessier, A., Turner, D.R., 1995. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Wiley, Chichester, p. 679.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1988. Partioning of trace metals in sediment. In: Metals Speciation: Theory, Analysis and Application. Kramer, J.R., Allen, H.E. (Ed.), Lewis Publishers, Inc., 183-453.

The Pew Charitable Trusts. Project on Emerging Nanotechnologies., 2011 http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/ (accessed 2013).

Tiffany, M.E., McDowell, L.R., O'Connor, G.A., Nguyen, H., Martin, F.G., Wilkinson, N.S. Cardoso, E.C., 2000. Effects of pasture-applied sewage sludge on forage and soil concentrations over a grazing season in North Florida. 1. Macrominerals, crude protein, and in vitro digestibility. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 31, 201–213.

Turner, A., 1996. Trace-metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration. Mar. Chem. 54, 27-39.

Turner, A., Millward, G.E., Bale, A.J., Morris, A.W., 1992. The solid-solution partitioning of trace metals in the sourthern north sea-in situ radiochemical experiments. Cont. Shelf Res. 12, 1311-1329.

U

UNEP, United Nations Environment Programme, 2012. Sustainable, Resource Efficient Cities – Make it Happen! 63 pp.

UNEP, United Nations Environment Programme, 2010. Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development. A rapid response assessment. In Corcoran, E., Nellemann, C., Baker, E., Bos, R., Osborn, D., Savelli H., (Eds). pp. 6.

USEPA, United States Environmental Protection Agency, 2002. National Recommended Water Quality Criteria: 2002. EPA 882-R-02-047. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. 33 pp. Available at <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html>

USEPA,United States Environmental Protection Agency, 1971. Inorganic chemical pollution of fresh water. In: Water Quality Criteria Data Book, Vol. 2. Government Printing Office, Washington, CD, Pub. No. 18010.

UN, United Nations, Population Division, 2007. World Urbanization Prospects: The 2007 Revision. U.N. New York. 230 pp.

Üstün, G.E., 2009. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants, J. Hazard. Mater. 172, 833-838.

V

Van Benschoten, J.E., Matsumoto, M.R., Young, W.H., 1997. Evaluation and analysis of soil washing forseven lead-contaminated soils. J. Environ. Eng. 123, 217-224.

Vandecasteele, C., 2000. Modern Methods for Trace Element Determination. John Wiley & Sons, New York.

Vink, J.P.M., Meeussen, J.C.L., 2007. BIOCHEM–ORCHESTRA: A tool for evaluating chemical speciation and ecotoxicological impacts of heavy metals on river flood plain systems. Environ. Poll. 148, 833-841.

Viola Water http://www.veoliavoda.ru/en/research-development/impdetail5/impdetail1 last acessed in 2010.

Vystavna, Y., Huneau, F., Larrose, A., Schäfer, J., Motelica-Heino, M., Blanc, G., Vergeles, Y., Dyadin, D., Le Coustumer, P., 2012. Distribution of trace elements in water and sediments of the rivers in the Seversky Donets watershed (Kharkiv region, Eastern Ukraine). Appl. Geochem. 27, 2077-2087.

W

Walling, D.E., Webb, B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: Some cautionary comments. Mar. Pollut. Bull. 16, 488-492.

Wells, M.L., Kozelka, P.B., Bruland, K.W., 1998. The complexation of 'dissolved' Cu, Zn, Cd, and Pb by soluable and colliodal organic matter in Narragansett Bay, RI. Mar. Chem. 62, 203-217.

Wen, L-S., Santschi, P.H., Gill, G.A., Paternostro, C.L, Lehman, R.D., 1997. Colloidal and particulate Silver in river and estuarine water of Texas. Environ. Sci. Technol. 31, 723–731.

WFD, 2000. Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html.

Whalley, C., Hursthouse, A., Rowlatt, S., Iqbal-Zahid, P., Vaughan, H., Durant, R., 1999. Chromium speciation in natural waters draining contaminated land, Glasgow, U.K. Water, Air, Soil Poll. 112, 389-405.

Wiart, J., Réveillére, M., 1995. La teneur en éléments traces métalliques des boues résiduaires des stations d'epurations urbaines françaises. T.S.M. 12, 913-922.

Wilderer, P.A., Kolb, F.R., 1997. Abwasserexfiltration und Niederschlagwasserversickerung. Studie im Aufrag der Landeshaupstadt Müchen, Juli 1997.

Wong, J.W.C, Li, K., Fang, M., Su, D.C., 2001. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. Environ. Int. 27, 373–380.

Wood, M., McDonald, D., Walker, P., Grosell, M., Barimo, Richard, J.F., Playle, C., Walsh, P.J., 2004. Bioavailability of silver and its relationship to ionoregulation and silver speciation across a range of salinities in the gulf toadfish (Opsanus beta), Aquat. Toxicol. 70, 137-157,

WRc., 1994. Sewerage Rehabilitation Manual: 3rd Edition. WRc.
Engineering. Swindon, U.K.

Z

Zinati, G.M., Li, Y., Bryan, H.H., Mylavarapu, R.S., Codallo, M., 2004. Distribution and fractionation of phosphorus, cadmium, nickel and lead in calcareous soils amended with composts. J Environ. Sci. Health. 39, 209–23.

Valorisation scientifique des travaux

Publications

DEYCARD V.N., SCHÄFER J., BLANC G., COYNEL A., PETIT J.C.J., LANCELEUR L., BOSSY C., DUTRUCH L., VENTURA A., (2014). Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater. Marine Chemistry 167, 123-134.

PETIT J.C.J., SCHÄFER J., COYNEL A., BLANC G., **DEYCARD V.N.**, DERRIENICK, H., LANCELEUR L., DUTRUCH L., BOSSY C., (2013). Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). Chemical Geology 359, 125-135.

DEYCARD V.N., SCHÄFER J., BLANC G., COYNEL A., PETIT J.C.J., LANCELEUR L., BOSSY C., DUTRUCH L., VENTURA A., (IN PREPARATION FOR SUBMISSION). Inputs, dynamics and potential impacts of Silver (Ag) from urban wastewater to the Gironde Estuary (SW France). Chimie de ERDE – Geochemistry.

Oral Presentations

DEYCARD V.N., SCHÄFER J., BLANC G., COYNEL A., PETIT J.C.J., LANCELEUR L., BOSSY C., DUTRUCH L., VENTURA A., (2012). Contribution of Urban Inputs of Bordeaux to Estuarine Trace Metal Fluxes (Bay of Biscay, Gironde): Results from ETIAGE Project. International Symposium on Oceanographyof the Bay of Biscay (ISOBAY XIII), 11-13 April 2012, Santander, Spain.

DEYCARD V.N., SCHÄFER J., BLANC G., COYNEL A., PETIT J.C.J., LANCELEUR L., BOSSY C., DUTRUCH L., VENTURA A., (2012). Contribution of Urban Inputs of Bordeaux to Estuarine Trace Metal Fluxes (Bay of Biscay, Gironde): Results from ETIAGE Project. Fourth Water Health Symposium, 11 –13 June 2012, Canne, France.

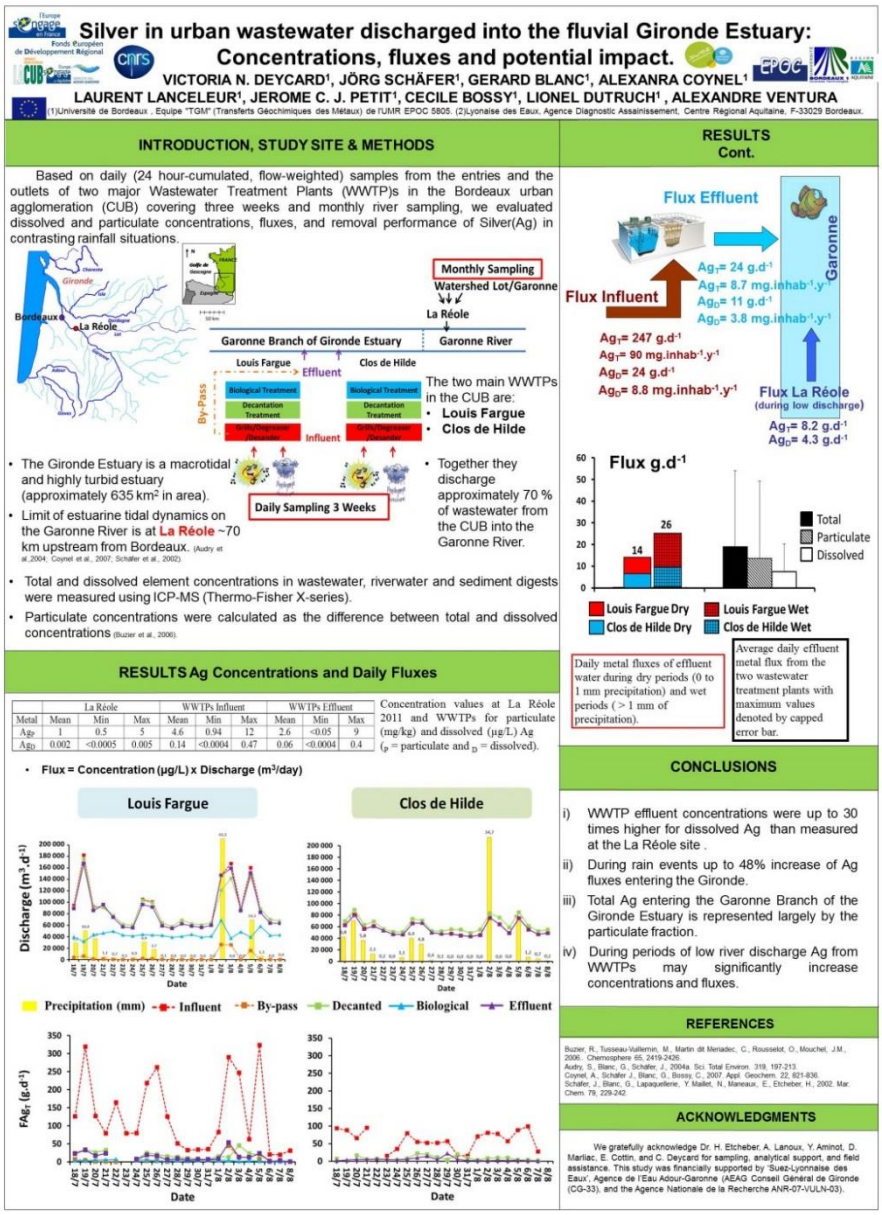
SCHÄFER J., LANCELEUR L., **DEYCARD V.**, CHIFFOLEAU J.F., COYNEL A., DUTRUCH L., BOSSY C., AUDRY S., AUGER D., PETIT J., BLANC G. (2012). Urban and non-urban silver sources to the Gironde Estuary (France) - historical and recent trends. 11th Urban Environment Symposium, 16-19 September 2012, Karlsruhe, Germany.

DEYCARD V.N., LANCELEUR L., SCHÄFER J., COYNEL A., MASSON M., BOSSY C., DUTRUCH L., VENTURA A., BLANC G. (2013). Methylmercury spéciation and mass balance at an urban wastewater treatment plant and its impact on receiving waters of the fluvial Gironde Estuary (France) 12th International Estuarine Biogeochemistry Symposium (IEBS 12), 30 June – 4 July 2013, Plymouth, UK.

DEYCARD V.N., LANCELEUR L., SCHÄFER J., COYNEL A., MASSON M., BOSSY C., DUTRUCH L., VENTURA A., BLANC G. (2013). Methylmercury production in urban wastewater and fluxes into the fluvial Gironde Estuary (France). 29th International Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health. 8th-12th July 2013, Toulouse, France.

Poster Presentations

DEYCARD V.N., SCHÄFER J., BLANC G., COYNEL A., PETIT J.C.J., LANCELEUR L., BOSSY C., DUTRUCH L., VENTURA A., (2013). Silver in urban wastewater discharged into the fluvial Gironde Estuary: Concentrations, fluxes and potential impact. 29th International Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health. 8th-12th July 2013, Toulouse, France.



Annexes

ANNEXE 1: PARAMETRES ANALYSES SUR DES ECHANTILLONS HORAIRES DES EAUX USEE A LOUIS FARGUE (DU 15 AU 16 DECEMBRE 2011) 1

ANNEXE 2: PARAMETRES ANALYSES SUR DES ECHANTILLONS JOURNALIERS DES EAUX USEE A LOUIS FARGUE (JANVIER-FEVRIER 2010/11; JUILLET-AOUT 2011; AOUT -SEPTEMBRE 2013) 4

ANNEXE 3: PARAMETRES ANALYSES SUR DES ECHANTILLONS JOURNALIERS DE SABLE ET BOUE DES EAUX USEES A LOUIS FARGUE (AVRIL 2012-MARS 2013)..... 19
25
ANNEXE 4: PARAMETRES ANALYSES SUR DES ECHANTILLONS JOURNALIERS DES EAUX USEE A CLOS DE HILDE (JUILLET-AOUT 2011) 20

ANNEXE 5: PARAMETRES ANALYSES SUR DES ECHANTILLONS JOURNALIERS DE SABLE ET BOUE DES EAUX USEE A CLOS DE HILDE (AVRIL 2012-MARS 2013)..... 25

ANNEXE 6: PARAMETRES ANALYSES DES EAUX USEE DANS DE STATIONS D'EPURATION LOUIS FARGUE ET CLOS DE HILDE PAR LA LYONNAISE DES EAUX PENDANT LES PERIODES DES ECHANTILLONNAGES..... 26

ANNEXE 7: RESULTANTS DES ECHANTILLONS CERTIFIES 31

ANNEXE 8: LIMITE DE DETECTION DE L'ICP-MS POUR LES FRACTIONS TOTALES ET DISSOUTES DES ETM DANS L'EAU USEE. 32

ANNEXE 9: DIAPOSITIVES ET COMMENTAIRES D'UNE PRESENTATION ORALE SUR LA SPECIATION DU METHYLMERCURE DANS DES EAUX USEES. 33

ANNEXE 1

Paramètres analysés sur des échantillons horaires à Louis Fargue
(Du 15 au 16 Décembre 2011)

EB = Eau Brute

ED= Eau Décanté

ERG= Eau Rejet dans Garonne

X_T = Fraction Total

X_D = Fraction Dissous

X_P = Fraction Particulaire

Lanoux, 2013.

Time	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
11:35	EB	190	45.3	60.7	40.9	0.23	0.69	5.4	76.5	170
12:35	EB	162	44.9	59.8	38.1	0.21	0.78	4.1	76.4	131
13:35	EB	164	46.7	62.0	41.6	0.16	0.74	3.0	68.4	105
14:35	EB	201	44.5	66.0	40.7	0.29	2.81	5.4	80.0	158
15:35	EB	165	47.2	61.8	39.6	0.23	1.2	3.9	72.5	155
16:35	EB	126	48.0	55.9	41.6	0.22	2.1	5.2	76.4	169
17:35	EB	191	46.1	66.3	41.1	0.28	2.4	5.6	84.7	137
18:35	EB	167	45.0	59.9	37.1	0.23	2.0	5.6	77.4	138
19:35	EB	130	45.1	53.2	36.8	0.20	1.4	4.3	67.9	119
20:35	EB	134	47.9	53.6	46.7	0.19	2.4	4.2	63.2	125
21:35	EB	134	46.0	33.5	35.7	0.18	2.0	3.7	60.2	120
22:35	EB	144	47.1	57.5	34.7	0.19	2.5	4.3	65.3	119
23:35	EB	144	46.2	61.7	35.7	0.19	2.7	3.4	71.7	113
0:35	EB	129	47.1	55.2	34.4	0.18	2.1	3.0	66.5	108
1:35	EB	113	47.9	50.0	31.1	0.18	1.5	2.8	66.0	107
2:35	EB	105	46.7	43.7	29.7	0.13	0.91	2.4	64.9	82.4
3:35	EB	89.2	47.6	35.7	24.2	0.12	0.60	2.1	46.2	73.6
4:35	EB	69.6	43.2	25.9	18.3	0.11	1.0	1.8	40.6	77.0
5:35	EB	28.2	45.1	20.9	13.7	0.08	0.61	1.4	28.6	62.8
6:35	EB	45.0	45.5	15.3	10.8	0.08	0.26	1.3	23.8	45.4
7:35	EB	145	42.5	25.8	11.5	0.15	0.50	3.2	36.9	110
8:35	EB	59.6	39.2	18.7	12.4	0.11	0.44	2.2	24.2	79.5
9:35	EB	113	43.7	36.3	21.4	0.14	0.48	2.9	44.0	109
10:35	EB	198	41.8	54.5	26.1	0.26	2.3	8.8	84.9	301
11:40	ETB	30.3	53.2	3.2	9.4	0.027	0.29	0.57	11.1	17.4
12:40	ETB	51.1	51.1	3.3	9.6	0.057	0.56	1.3	23.3	30.6
13:40	ETB	49.7	48.2	4.0	9.1	0.074	0.57	7.5	31.4	37.4
14:40	ETB	77.2	47.6	3.9	9.1	0.069	0.58	1.5	29.7	36.0
15:40	ETB	53.8	53.1	4.1	9.5	0.056	0.46	1.1	24.0	29.4
16:40	ETB	59.1	57.6	4.5	9.7	0.053	0.46	1.0	23.8	27.9

Time	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
17:40	ETB	40.0	45.5	4.0	9.7	0.058	0.46	1.0	24.3	30.2
18:40	ETB	48.0	44.4	4.8	9.9	0.076	0.66	1.7	33.7	37.9
19:40	ETB	27.3	53.8	3.8	9.6	0.053	0.45	0.9	21.4	32.5
20:40	ETB	28.1	62.4	2.2	9.9	0.042	0.36	0.9	18.1	26.1
21:40	ETB	22.8	47.6	3.7	10.7	0.044	0.37	1.5	19.0	29.8
22:40	ETB	49.1	51.7	3.4	11.7	0.063	0.61	1.3	26.5	34.2
23:40	ETB	17.0	55.8	2.5	10.9	0.045	0.37	0.75	17.5	28.4
0:40	ETB	40.2	49.1	3.9	10.5	0.039	0.36	0.78	17.2	26.7
1:40	ETB	47.1	49.7	3.7	10.4	0.059	0.47	0.97	20.2	36.9
2:40	ETB	36.7	50.1	3.7	11.0	0.050	0.47	0.97	19.4	33.8
3:40	ETB	23.0	62.7	3.7	11.4	0.050	0.40	0.76	16.8	27.9
4:40	ETB	20.5	52.1	3.5	10.8	0.043	0.40	0.75	16.5	30.4
5:40	ETB	34.2	50.1	3.5	10.1	0.049	0.53	1.0	20.6	29.8
6:40	ETB	47.0	48.5	4.2	10.4	0.066	0.59	1.4	25.8	35.7
7:40	ETB	54.6	55.6	3.8	9.9	0.073	0.58	1.4	28.5	38.3
8:40	ETB	36.3	49.2	3.9	9.8	0.064	0.56	1.2	25.5	35.9
9:40	ETB	24.8	55.4	2.8	9.8	0.040	0.36	0.77	16.2	28.8
10:40	ETB	47.2	60.5	3.5	9.8	0.070	0.47	1.5	28.7	39.7

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
11:35	EB	0.025	0.038	0.45	17.1	14.8
12:35	EB	0.030	0.14	0.62	21.7	18.3
13:35	EB	0.037	0.083	0.69	23.8	22.1
14:35	EB	0.031	0.66	0.70	19.1	21.4
15:35	EB	0.038	0.18	0.67	20.6	26.0
16:35	EB	0.036	0.41	0.73	19.6	28.5
17:35	EB	0.036	0.36	0.74	22.2	26.6
18:35	EB	0.035	0.26	0.69	21.4	29.5
19:35	EB	0.035	0.22	0.69	20.4	27.9
20:35	EB	0.037	0.42	0.72	20.6	26.7
21:35	EB	0.035	0.39	0.63	20.0	26.4
22:35	EB	0.035	0.48	0.63	20.6	25.2
23:35	EB	0.032	0.66	0.61	22.6	25.1
0:35	EB	0.031	0.50	0.60	21.6	24.4
1:35	EB	0.029	0.25	0.53	19.8	22.4
2:35	EB	0.030	0.10	0.54	21.6	21.8
3:35	EB	0.026	0.07	0.45	17.3	19.1
4:35	EB	0.019	0.11	0.22	7.3	18.7
5:35	EB	0.019	0.09	0.23	7.5	18.1
6:35	EB	0.020	0.11	0.24	7.6	18.4

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)
7:35	EB	0.022	0.11	0.34	8.1	22.6
8:35	EB	0.018	0.039	0.25	7.3	20.0
9:35	EB	0.023	0.056	0.37	12.8	18.5
10:35	EB	0.022	0.040	0.43	16.4	16.7
11:40	ETB	0.022	0.15	0.29	7.9	21.3
12:40	ETB	0.021	0.13	0.25	7.2	19.6
13:40	ETB	0.021	0.11	0.23	7.0	18.7
14:40	ETB	0.019	0.10	0.22	6.7	16.6
15:40	ETB	0.018	0.10	0.22	6.9	16.6
16:40	ETB	0.017	0.08	0.23	7.1	16.2
17:40	ETB	0.019	0.10	0.23	7.1	16.4
18:40	ETB	0.021	0.10	0.33	7.6	20.5
19:40	ETB	0.019	0.13	0.25	7.9	17.6
20:40	ETB	0.021	0.13	0.28	8.0	19.2
21:40	ETB	0.022	0.17	0.28	8.2	21.3
22:40	ETB	0.024	0.16	0.36	8.5	22.1
23:40	ETB	0.020	0.14	0.30	7.8	19.6
0:40	ETB	0.023	0.17	0.33	8.2	23.3
1:40	ETB	0.022	0.18	0.33	8.3	23.3
2:40	ETB	0.029	0.17	0.32	7.9	23.0
3:40	ETB	0.022	0.19	0.33	8.0	23.3
5:40	ETB	0.021	0.17	0.31	7.4	22.4
6:40	ETB	0.024	0.17	0.32	7.5	24.1
7:40	ETB	0.021	0.16	0.31	7.4	23.6
8:40	ETB	0.021	0.15	0.28	7.2	22.8
9:40	ETB	0.021	0.14	0.28	7.2	23.2
10:40	ETB	0.022	0.14	0.31	7.1	22.0

ANNEXE 2

Paramètres analysés sur des échantillons journaliers à Louis Fargue
(Janvier-Février 2010/11; Juillet-Août 2011; Août -Septembre 2013)

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
17/01/11	EB	179	-	-	-	0.16	1.6	-	-	-	4.9	71.8	148
18/01/11	EB	226	-	-	-	0.19	2.4	-	-	-	5.6	72.2	162
19/01/11	EB	208	-	-	-	0.24	2.2	-	-	-	7.1	72.3	140
20/01/11	EB	201	-	-	-	0.18	1.6	-	-	-	6.1	69.6	143
21/01/11	EB	154	-	-	-	0.14	1.1	-	-	-	5.7	68.6	129
22/01/11	EB	209	-	-	-	0.18	0.96	-	-	-	5.6	76.4	157
23/01/11	EB	209	-	-	-	0.18	0.49	-	-	-	4.3	71.0	136
24/01/11	EB	184	-	-	-	0.20	1.4	-	-	-	7.5	74.2	161
25/01/11	EB	173	-	-	-	0.25	1.6	-	-	-	5.6	67.7	139
26/01/11	EB	202	-	-	-	0.18	1.7	-	-	-	7.1	76.6	155
27/01/11	EB	219	-	-	-	0.22	2.6	-	-	-	7.1	77.0	172
28/01/11	EB	184	-	-	-	0.18	1.9	-	-	-	6.0	75.3	174
29/01/11	EB	185	-	-	-	0.55	0.92	-	-	-	5.2	74.5	161
30/01/11	EB	151	-	-	-	0.35	0.47	-	-	-	3.9	68.7	133
31/01/11	EB	191	-	-	-	0.21	1.5	-	-	-	5.4	73.5	154
1/02/11	EB	228	-	-	-	0.16	1.3	-	-	-	5.8	67.1	134
2/02/11	EB	269	-	-	-	0.24	1.3	-	-	-	6.8	92.3	195
3/02/11	EB	207	-	-	-	0.20	0.90	-	-	-	7.2	77.8	208
17/01/11	ED	41.1	-	-	-	0.031	0.14	-	-	-	0.93	22.5	35.6
18/01/11	ED	41.1	-	-	-	0.032	0.19	-	-	-	1.0	21.4	41.3
19/01/11	ED	30.1	-	-	-	0.027	0.18	-	-	-	0.7	18.2	35.0
20/01/11	ED	8.6	-	-	-	0.033	0.23	-	-	-	0.9	21.7	37.0
21/01/11	ED	28.4	-	-	-	0.032	0.18	-	-	-	1.3	22.3	36.4
22/01/11	ED	7.3	-	-	-	0.042	0.21	-	-	-	1.2	26.4	48.1

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
23/01/11	ED	45.3	-	-	-	0.033	0.08	-	-	-	0.8	21.0	39.5
24/01/11	ED	59.8	-	-	-	0.053	0.31	-	-	-	2.3	30.0	54.9
25/01/11	ED	33.3	-	-	-	0.045	0.35	-	-	-	1.7	21.7	40.6
26/01/11	ED	47.9	-	-	-	0.042	0.35	-	-	-	1.1	23.6	53.4
27/01/11	ED	60.4	-	-	-	0.054	0.69	-	-	-	1.7	30.1	67.6
28/01/11	ED	32.1	-	-	-	0.053	0.32	-	-	-	1.0	23.2	62.0
29/01/11	ED	52.7	-	-	-	0.052	0.37	-	-	-	1.3	33.3	74.8
30/01/11	ED	37.7	-	-	-	0.19	0.12	-	-	-	1.0	27.2	60.0
31/01/11	ED	50.0	-	-	-	0.052	0.24	-	-	-	1.9	25.8	57.9
1/02/11	ED	42.7	-	-	-	0.044	0.44	-	-	-	1.4	26.9	61.3
2/02/11	ED	47.5	-	-	-	0.038	0.25	-	-	-	1.2	25.2	60.3
3/02/11	ED	43.0	-	-	-	0.055	0.24	-	-	-	2.0	27.6	99.7
18/01/11	ETB	59.3	-	-	-	0.053	0.48	-	-	-	1.0	22.0	51.2
20/01/11	ETB	19.4	-	-	-	0.049	0.40	-	-	-	0.90	20.0	41.2
21/01/11	ETB	67.2	-	-	-	0.081	0.28	-	-	-	1.7	31.9	51.7
22/01/11	ETB	88.7	-	-	-	0.070	0.38	-	-	-	3.8	32.4	54.1
23/01/11	ETB	82.5	-	-	-	0.065	0.37	-	-	-	1.5	28.9	45.4
24/01/11	ETB	18.9	-	-	-	0.024	0.09	-	-	-	0.70	11.3	31.7
25/01/11	ETB	18.5	-	-	-	0.023	0.14	-	-	-	0.62	8.0	27.0
26/01/11	ETB	113.5	-	-	-	0.097	0.67	-	-	-	2.0	36.5	59.2
27/01/11	ETB	9.0	-	-	-	0.034	0.20	-	-	-	0.51	12.0	44.8
28/01/11	ETB	28.1	-	-	-	0.046	0.24	-	-	-	0.69	15.7	48.4
29/01/11	ETB	31.8	-	-	-	0.059	0.28	-	-	-	0.82	19.2	56.1
30/01/11	ETB	20.4	-	-	-	0.089	0.11	-	-	-	0.46	11.8	43.2
31/01/11	ETB	4.3	-	-	-	0.041	0.090	-	-	-	0.67	11.4	36.1
1/02/11	ETB	35.8	-	-	-	0.045	0.23	-	-	-	0.67	13.7	44.2
2/02/11	ETB	11.1	-	-	-	0.067	0.34	-	-	-	1.2	30.0	109
3/02/11	ETB	22.5	-	-	-	0.042	0.20	-	-	-	0.85	16.4	69.2

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
17/01/11	ERG	23.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18/01/11	ERG	42.9	-	-	-	0.033	0.30	-	-	-	0.97	20.4	41.8
20/01/11	ERG	23.7	-	-	-	0.032	0.29	-	-	-	0.79	18.7	34.1
21/01/11	ERG	38.6	-	-	-	0.041	0.21	-	-	-	1.33	24.7	38.9
22/01/11	ERG	61.0	-	-	-	0.040	0.27	-	-	-	2.35	26.6	44.6
23/01/11	ERG	64.4	-	-	-	0.036	0.21	-	-	-	1.06	22.5	37.2
24/01/11	ERG	38.2	-	-	-	0.032	0.18	-	-	-	1.34	18.3	37.8
25/01/11	ERG	24.9	-	-	-	0.028	0.21	-	-	-	0.97	12.7	29.4
26/01/11	ERG	85.2	-	-	-	0.054	0.49	-	-	-	1.46	28.3	50.4
27/01/11	ERG	30.2	-	-	-	0.032	0.37	-	-	-	0.91	17.9	48.3
28/01/11	ERG	29.9	-	-	-	0.041	0.25	-	-	-	0.74	17.1	47.4
29/01/11	ERG	40.2	-	-	-	0.047	0.29	-	-	-	0.94	23.0	57.1
30/01/11	ERG	27.2	-	-	-	0.119	0.11	-	-	-	0.64	16.8	45.6
31/01/11	ERG	22.1	-	-	-	0.040	0.14	-	-	-	1.10	16.1	41.0
1/02/11	ERG	38.5	-	-	-	0.039	0.30	-	-	-	0.89	17.8	47.0
2/02/11	ERG	25.6	-	-	-	0.046	0.30	-	-	-	1.18	27.7	85.5
3/02/11	ERG	32.2	-	-	-	0.041	0.20	-	-	-	1.29	19.9	73.8
18/07/11	EB	376	33.0	71.1	16.8	0.44	1.3	4.5	18.9	13.8	37.2	119	322
19/07/11	EB	269	38.8	60.5	7.7	0.35	1.8	3.1	11.0	9.9	36.9	80.8	261
20/07/11	EB	256	38.8	107	29.7	0.27	1.4	2.9	8.6	6.9	21.5	65.9	183
21/07/11	EB	120	39.0	97.4	33.5	0.12	0.86	2.3	5.4	3.2	8.6	40.8	83.0
22/07/11	EB	275	41.7	126	29.8	0.26	2.1	2.9	10.1	4.9	16.9	74.6	148
23/07/11	EB	209	39.0	154	22.0	0.16	1.3	3.3	8.5	4.8	12.5	71.2	104
24/07/11	EB	206	37.0	212	21.4	0.15	1.3	3.0	7.0	3.7	7.0	69.2	99.2
25/07/11	EB	192	34.5	100	35.7	0.31	2.1	3.3	10.6	8.7	19.1	97.1	203
26/07/11	EB	352	42.4	100	41.4	0.48	2.6	4.8	16.5	15.2	51.9	125	267
27/07/11	EB	175	38.7	141	47.3	0.35	1.9	4.5	10.5	9.2	43.4	85.6	167
28/07/11	EB	171	41.2	120	45.8	0.15	0.89	2.3	5.8	3.9	9.9	59.2	69.1

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
29/07/11	EB	244	38.7	141	47.3	0.08	0.47	1.7	5.1	5.0	6.2	42.4	48.2
30/07/11	EB	246	41.2	120	45.8	0.12	0.54	2.6	6.9	5.4	7.4	62.3	65.6
31/07/11	EB	275	41.2	171	44.1	0.17	0.58	3.2	9.2	7.8	10.1	80.4	85.7
01/08/11	EB	293	38.6	141	50.1	0.16	1.3	2.7	8.6	8.1	9.1	75.0	113
02/08/11	EB	388	34.6	218	22.1	0.74	2.0	5.8	18.4	17.7	86.1	137	410
03/08/11	EB	161	33.4	77.8	12.5	0.20	1.5	3.3	7.9	7.9	30.7	44.0	155
04/08/11	EB	231	34.2	86.6	21.7	0.19	0.70	3.2	8.1	6.8	18.6	57.1	137
05/08/11	EB	386	26.0	133	10.8	0.67	2.0	5.0	17.7	17.6	71.4	107	404
06/08/11	EB	208	33.6	74.6	19.0	0.14	0.23	4.4	9.4	9.0	13.5	51.1	112
07/08/11	EB	230	26.6	71.0	21.4	0.16	0.28	4.8	11.0	11.2	14.7	61.5	123
08/08/11	EB	291	28.1	108	26.9	0.19	0.46	5.3	13.6	13.2	15.5	72.4	125
18/07/11	ED	49.5	35.9	15.8	15.4	0.07	0.27	1.3	3.8	1.1	2.9	23.7	77.7
19/07/11	ED	41.9	41.0	19.1	15.5	0.08	0.19	1.6	4.7	1.3	3.3	25.2	89.3
20/07/11	ED	28.9	-	-	-	0.09	0.29	1.7	4.8	1.4	3.3	27.3	100
21/07/11	ED	59.5	-	-	-	0.09	0.36	1.8	5.7	1.9	4.1	33.1	102
24/07/11	ED	62.6	35.9	19.5	17.9	0.06	0.12	2.1	5.6	1.4	2.2	31.6	51.4
25/07/11	ED	72.2	44.1	27.1	24.1	0.08	0.24	1.7	5.5	1.4	3.5	31.8	83.3
26/07/11	ED	65.0	41.8	27.7	28.8	0.08	0.21	1.7	7.2	2.5	3.7	32.8	82.3
27/07/11	ED	83.4	42.9	25.2	28.8	0.05	0.24	1.5	4.7	1.0	2.3	26.1	36.2
28/07/11	ED	60.0	-	-	22.1	0.05	0.23	1.7	5.2	1.1	2.3	32.2	41.9
29/07/11	ED	76.7	-	-	17.8	0.03	0.15	1.5	4.7	0.9	1.4	24.7	27.7
30/07/11	ED	64.7	41.2	31.9	29.1	0.05	0.14	1.7	5.0	1.4	2.1	32.4	41.0
31/07/11	ED	24.2	38.9	21.4	28.0	0.03	0.10	1.6	4.3	1.2	1.3	26.0	29.7
01/08/11	ED	81.7	23.6	4.6	7.0	0.05	0.24	2.6	8.2	1.9	3.0	38.7	77.5
02/08/11	ED	49.3	35.3	30.5	19.8	0.04	0.11	1.6	4.9	1.0	1.8	21.3	53.5
03/08/11	ED	44.4	31.5	13.1	12.0	0.23	0.32	3.0	7.4	3.9	10.0	32.4	92.3
04/08/11	ED	50.1	36.3	13.4	17.1	0.08	0.26	2.3	5.9	1.8	4.0	31.6	62.9

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
05/08/11	ED	49.3	31.5	13.1	12.0	0.07	0.13	1.4	3.7	1.1	3.2	20.6	70.4
06/08/11	ED	44.4	36.3	13.4	17.1	0.05	0.04	2.0	4.0	1.2	2.2	23.9	57.9
07/08/11	ED	50.1	24.0	3.4	7.8	0.06	0.13	1.5	3.6	0.9	1.5	19.5	38.5
08/08/11	ED	76.7	35.0	25.5	23.3	0.05	0.01	2.1	5.5	1.4	1.9	30.2	60.1
18/07/11	ETB	23.9	34.3	8.1	8.7	0.033	0.092	1.4	3.3	0.73	1.1	11.1	43.0
19/07/11	ETB	30.2	40.2	5.6	22.1	0.032	0.096	1.1	2.7	0.64	1.2	12.1	48.7
20/07/11	ETB	16.4	36.4	7.3	9.1	0.036	0.098	1.4	3.4	0.60	1.1	12.5	56.7
21/07/11	ETB	16.0	35.7	8.9	9.3	0.034	0.114	1.5	4.4	0.61	1.1	11.9	63.1
22/07/11	ETB	20.9	38.3	9.1	10.0	0.038	0.131	1.5	4.6	0.68	1.2	14.5	57.6
24/07/11	ETB	21.7	37.4	12.3	9.7	0.037	0.128	1.7	4.7	0.78	1.2	15.8	47.8
25/07/11	ETB	28.2	33.3	5.2	10.7	0.030	0.095	1.2	3.2	0.58	1.0	13.0	33.0
26/07/11	ETB	23.7	42.5	7.8	11.3	0.029	0.084	1.2	3.5	0.73	1.0	12.3	31.2
27/07/11	ETB	15.9	40.9	7.8	15.5	0.019	0.035	1.1	3.2	0.38	0.81	8.4	33.0
28/07/11	ETB	19.4	40.0	7.5	15.1	0.030	0.136	1.4	3.9	0.67	1.3	13.9	32.6
29/07/11	ETB	24.9	37.9	9.1	14.8	0.024	0.060	1.2	3.4	0.55	0.89	10.3	32.1
30/07/11	ETB	23.3	40.0	13.3	17.1	0.027	0.098	1.3	3.6	0.61	1.1	12.1	32.4
31/07/11	ETB	24.9	34.0	7.1	16.9	0.028	0.117	1.3	3.7	0.64	1.2	13.0	32.5
01/08/11	ETB	38.1	30.4	3.7	6.8	0.014	0.098	1.1	3.3	0.59	0.94	9.7	34.8
02/08/11	ETB	23.3	35.4	3.4	9.4	0.017	0.057	1.2	3.3	0.46	0.74	9.1	23.3
03/08/11	ETB	13.1	27.9	4.0	9.4	0.017	0.034	0.91	3.1	0.35	0.63	5.8	33.2
04/08/11	ETB	14.8	28.6	2.4	8.5	0.023	0.055	1.6	3.0	0.37	0.70	8.4	35.0
05/08/11	ETB	19.4	30.4	2.8	9.1	0.029	0.058	1.4	2.9	0.47	0.94	9.1	37.9
06/08/11	ETB	11.0	27.9	3.0	9.5	0.024	0.008	1.4	4.0	3.05	0.78	8.2	31.1
07/08/11	ETB	12.2	34.5	8.7	7.3	0.024	0.014	1.7	4.1	0.40	0.53	8.8	38.5
08/08/11	ETB	12.1	34.3	8.1	8.7	0.024	0.008	1.7	3.5	0.38	0.48	9.1	60.0
18/07/11	ERG	43.7	-	-	-	0.07	0.25	1.6	4.2	1.5	3.4	22.7	74.3
19/07/11	ERG	45.1	-	12.7	12.4	0.08	0.19	1.5	4.4	1.3	3.3	23.6	84.1

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
20/07/11	ERG	23.9	-	11.9	12.0	0.07	0.20	1.6	4.1	1.0	2.2	20.2	78.6
21/07/11	ERG	27.9	-	12.5	18.7	0.07	0.24	1.7	5.1	1.3	2.6	22.9	83.4
24/07/11	ERG	31.3	-	13.4	15.8	0.04	0.13	1.8	5.0	0.93	1.4	19.8	48.7
25/07/11	ERG	47.9	-	16.8	15.4	0.06	0.19	1.5	4.5	1.1	2.4	23.6	60.8
26/07/11	ERG	41.8	-	16.1	14.0	0.06	0.17	1.5	5.5	1.8	2.8	23.9	59.5
27/07/11	ERG	29.3	-	11.3	14.4	0.03	0.09	1.3	3.7	0.58	1.3	13.4	34.1
28/07/11	ERG	34.2	-	13.4	16.2	0.03	0.16	1.5	4.2	0.79	1.6	19.0	35.2
29/07/11	ERG	38.9	-	13.9	20.1	0.03	0.09	1.3	3.8	0.69	1.1	15.3	30.6
30/07/11	ERG	38.3	-	5.6	16.8	0.03	0.11	1.4	4.0	0.81	1.3	17.2	34.5
31/07/11	ERG	35.5	-	6.4	15.7	0.03	0.11	1.4	3.9	0.81	1.2	16.9	31.6
01/08/11	ERG	50.2	-	19.1	20.9	0.03	0.14	1.6	4.8	1.0	1.6	18.8	48.2
02/08/11	ERG	64.2	-	13.2	21.7	0.11	0.36	1.9	5.8	3.0	9.6	38.1	80.8
03/08/11	ERG	37.2	-	4.3	7.0	0.03	0.08	0.7	1.7	0.79	2.5	7.3	25.4
04/08/11	ERG	43.7	-	15.1	13.9	0.05	0.14	1.9	4.2	0.99	2.1	18.5	47.1
05/08/11	ERG	50.1	-	10.4	11.3	0.08	0.15	1.5	3.9	1.5	4.2	20.0	69.8
06/08/11	ERG	20.8	-	5.6	11.0	0.03	0.02	1.6	4.0	2.5	1.2	12.8	38.9
07/08/11	ERG	24.9	-	3.0	8.6	0.04	0.05	1.6	3.9	0.56	0.85	12.4	38.5
08/08/11	ERG	32.8	-	10.2	13.9	0.03	0.01	1.8	4.1	0.71	0.93	15.9	60.1
25/08/13	EB	211	35.6	75	18.7	0.31	0.59	5.4	6.9	8.1	16.3	88.9	198
26/08/13	EB	361	26.8	97	27.9	0.26	0.71	8.5	10.1	15.0	15.5	92.6	167
27/08/13	EB	328	25.5	84	40.2	0.21	0.77	10.0	9.5	14.6	14.5	86.5	145
28/08/13	EB	256	32.3	83	30.2	0.17	1.8	5.8	7.4	8.9	8.3	67.6	108
29/08/13	EB	271	36.1	98	34.4	0.16	1.9	4.6	6.4	6.2	7.5	74.6	106
30/08/13	EB	234	35.1	83	34.9	0.17	0.56	4.0	6.8	6.9	10.3	84.6	119
31/08/13	EB	264	38.3	102	37.4	0.21	0.54	3.9	7.2	7.7	11.0	83.8	139
01/09/13	EB	214	34.8	75	37.7	0.13	0.30	3.0	5.5	6.1	5.3	64.5	81.2
02/09/13	EB	362	24.1	88	38.3	0.21	1.0	4.1	8.1	11.0	16.0	90.7	151
03/09/13	EB	332	26.4	88	36.0	0.29	1.2	5.3	10.3	16.7	16.0	89.0	141

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
04/09/13	EB	405	24.0	97	35.8	0.24	0.85	6.2	11.1	20.2	18.1	100	152
05/09/13	EB	516	22.3	116	39.7	0.32	1.4	8.1	13.7	28.0	20.3	96.4	156
06/09/13	EB	315	27.5	87	20.4	0.35	0.94	4.9	8.6	15.2	23.8	112	242
07/09/13	EB	241	31.7	77	18.3	0.18	0.41	3.3	5.2	7.1	11.5	61.9	163
08/09/13	EB	214	29.0	63	74.5	0.20	0.38	3.4	5.4	8.2	13.9	59.3	309
09/09/13	EB	308	32.0	99	31.0	0.20	0.72	3.4	6.5	8.3	11.9	78.9	153
10/09/13	EB	102	39.1	41	27.4	0.16	0.50	2.8	5.5	7.1	10.8	68.4	146
11/09/13	EB	278	31.4	88	32.8	0.19	0.77	2.5	4.9	6.2	15.6	60.1	140
12/09/13	EB	241	33.7	82	33.6	0.18	0.68	2.8	6.0	6.1	14.1	72.9	134
25/08/13	ED	60.0	39.4	23.9	16.5	0.082	0.11	2.9	3.5	1.9	3.7	22.1	64.9
26/08/13	ED	61.2	34.8	21.6	15.4	0.052	0.16	3.1	3.8	1.7	1.9	19.3	35.1
27/08/13	ED	67.9	37.9	26.0	17.9	0.036	0.17	2.7	3.2	1.8	1.9	18.3	65.5
28/08/13	ED	89.2	37.4	33.7	18.0	0.065	0.39	3.1	4.3	2.2	2.6	26.2	42.2
29/08/13	ED	77.8	39.2	30.8	18.7	0.044	0.36	2.8	3.7	1.5	1.7	23.4	32.4
30/08/13	ED	60.9	40.8	25.1	14.4	0.025	0.06	2.6	3.6	1.7	1.3	16.8	22.2
31/08/13	ED	87.0	40.7	35.9	15.4	0.031	0.06	2.8	4.0	1.9	1.5	16.8	31.2
01/09/13	ED	78.5	43.2	34.4	18.4	0.031	0.12	2.0	3.6	1.1	1.2	19.3	17.3
02/09/13	ED	89.4	38.7	35.0	22.9	0.055	0.18	2.4	5.2	1.4	2.5	29.1	29.4
03/09/13	ED	98.7	37.5	37.3	20.8	0.068	0.28	2.1	4.2	1.5	2.1	25.4	24.2
04/09/13	ED	142	34.1	48.7	23.7	0.067	0.23	2.5	4.3	2.7	3.6	33.4	36.1
05/09/13	ED	106	39.8	42.7	21.9	0.052	0.27	2.4	8.7	2.0	2.5	27.5	40.9
06/09/13	ED	58.5	39.6	23.5	17.1	0.065	0.13	2.2	3.2	1.3	2.8	22.7	36.7
07/09/13	ED	69.6	29.5	20.9	18.1	0.046	0.06	1.7	2.7	0.87	2.2	20.4	37.6
08/09/13	ED	79.9	32.0	25.9	53.2	0.035	0.05	1.2	2.1	1.0	1.5	17.7	25.7
09/09/13	ED	78.5	34.9	27.7	16.1	0.067	0.19	2.1	3.6	1.6	3.0	28.6	38.5
10/09/13	ED	142	31.5	45.0	19.1	0.052	0.22	2.1	4.0	1.0	2.1	28.7	39.6
11/09/13	ED	84.9	30.8	26.6	21.3	0.13	0.31	2.0	4.8	1.3	2.3	30.3	32.7
12/09/13	ED	118	36.3	43.0	20.7	0.059	0.23	2.0	3.6	2.3	3.1	33.5	42.9
25/08/13	ERG	17.1	43.2	7.5	12.8	0.032	0.057	2.4	3.0	0.72	1.4	12.8	35.6
26/08/13	ERG	17.5	32.9	5.9	11.7	0.021	0.068	3.0	3.6	0.67	1.0	9.8	30.0

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
27/08/13	ERG	12.8	37.0	4.8	11.1	0.014	0.063	2.8	3.4	0.55	0.7	8.7	21.2
28/08/13	ERG	17.1	38.2	6.6	10.1	0.019	0.21	2.6	3.4	0.59	0.8	10.4	24.6
29/08/13	ERG	15.2	38.6	6.0	12.9	0.028	0.18	2.3	3.2	0.57	0.6	9.3	19.7
30/08/13	ERG	8.1	45.3	3.8	9.7	0.016	0.058	2.4	3.2	0.57	0.5	9.6	19.0
31/08/13	ERG	17.8	39.4	7.1	13.0	0.017	0.068	2.1	3.1	0.61	0.7	10.6	17.7
01/09/13	ERG	20.7	41.4	8.7	13.0	0.023	0.052	3.6	3.1	0.39	0.6	11.9	14.1
02/09/13	ERG	15.6	39.3	6.3	12.2	0.016	0.058	3.7	3.6	0.34	0.7	11.4	16.4
03/09/13	ERG	14.4	33.9	5.0	12.2	0.022	0.094	2.7	3.5	0.32	0.6	9.4	14.9
04/09/13	ERG	17.1	30.9	5.4	13.0	0.020	0.063	2.4	3.2	0.37	0.7	10.4	15.1
05/09/13	ERG	18.0	40.6	7.4	12.8	0.025	0.084	2.1	3.3	0.44	1.1	10.5	19.6
06/09/13	ERG	14.9	29.1	4.4	12.7	0.032	0.062	1.8	2.7	0.89	1.2	11.2	25.1
07/09/13	ERG	13.0	31.0	4.1	9.9	0.027	0.040	1.5	2.5	0.40	1.3	10.6	28.1
08/09/13	ERG	12.6	32.7	4.2	11.1	0.040	0.047	1.8	3.4	0.49	1.5	18.7	38.1
09/09/13	ERG	23.5	36.4	8.7	9.9	0.033	0.067	1.5	3.0	0.57	1.3	14.1	28.6
10/09/13	ERG	10.0	40.9	4.2	14.2	0.017	0.066	1.4	2.7	0.25	0.9	10.1	23.6
11/09/13	ERG	17.5	32.7	5.9	12.0	0.022	0.10	1.8	3.6	0.61	0.8	12.4	31.4
12/09/13	ERG	13.3	38.8	5.3	11.7	0.017	0.072	1.5	3.2	0.32	0.7	10.9	21.0

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)
17/01/11	EB	0.023	0.25	-	-	-	0.65	17.2	24.7
18/01/11	EB	0.025	0.55	-	-	-	1.1	18.1	28.2
19/01/11	EB	0.022	0.16	-	-	-	0.50	10.0	19.3
20/01/11	EB	0.023	0.26	-	-	-	0.58	15.0	23.0
21/01/11	EB	0.019	0.16	-	-	-	1.0	16.2	18.8
22/01/11	EB	0.021	0.07	-	-	-	0.50	16.9	20.8
23/01/11	EB	0.024	0.04	-	-	-	0.55	18.5	20.6
24/01/11	EB	0.027	0.28	-	-	-	1.2	16.8	23.3
25/01/11	EB	0.041	0.31	-	-	-	1.2	17.2	26.2
26/01/11	EB	0.026	0.30	-	-	-	0.58	15.5	21.4
27/01/11	EB	0.025	0.35	-	-	-	0.69	16.2	24.1
28/01/11	EB	0.022	0.31	-	-	-	0.70	15.8	25.8
29/01/11	EB	0.169	0.15	-	-	-	0.73	17.7	24.7
30/01/11	EB	0.103	0.04	-	-	-	0.56	19.2	22.5
31/01/11	EB	0.027	0.30	-	-	-	1.3	16.6	27.5
1/02/11	EB	0.023	0.24	-	-	-	0.71	18.3	24.4
2/02/11	EB	0.022	0.16	-	-	-	0.82	16.5	25.0
3/02/11	EB	0.034	0.14	-	-	-	0.92	18.2	40.7
17/01/11	ED	0.01	0.04	-	-	-	0.35	9.5	23.2
18/01/11	ED	0.01	0.06	-	-	-	0.42	10.6	31.0
19/01/11	ED	0.02	0.05	-	-	-	0.30	8.7	30.5
20/01/11	ED	0.02	0.06	-	-	-	0.29	9.1	26.0
21/01/11	ED	0.01	0.04	-	-	-	0.59	7.7	18.9
22/01/11	ED	0.01	0.01	-	-	-	0.26	10.3	24.0
23/01/11	ED	0.01	0.04	-	-	-	0.26	9.5	25.4
24/01/11	ED	0.01	0.08	-	-	-	1.02	9.7	27.1
25/01/11	ED	0.02	0.14	-	-	-	1.34	10.8	31.4
26/01/11	ED	0.02	0.11	-	-	-	0.36	9.5	34.8
27/01/11	ED	0.02	0.17	-	-	-	0.39	9.1	35.2
28/01/11	ED	0.01	0.10	-	-	-	0.44	10.6	28.1
29/01/11	ED	0.02	0.07	-	-	-	0.37	12.2	37.9
30/01/11	ED	0.07	0.02	-	-	-	0.31	12.9	37.5
31/01/11	ED	0.02	0.07	-	-	-	1.11	9.9	42.8
1/02/11	ED	0.02	0.11	-	-	-	0.46	10.5	38.6
2/02/11	ED	0.02	0.08	-	-	-	0.59	11.7	44.6
3/02/11	ED	0.02	0.04	-	-	-	0.67	10.2	53.9
17/01/11	ETB	0.016	0.027	-	-	-	0.23	8.2	35.5
18/01/11	ETB	0.019	0.11	-	-	-	0.30	8.5	57.7
19/01/11	ETB	0.019	0.090	-	-	-	0.25	8.2	47.7
20/01/11	ETB	0.022	0.060	-	-	-	0.25	7.4	39.0
21/01/11	ETB	0.016	0.058	-	-	-	0.36	6.9	34.1

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
22/01/11	ETB	0.015	0.045	-	-	-	0.35	7.4	37.6
23/01/11	ETB	0.013	0.023	-	-	-	0.20	6.9	31.8
24/01/11	ETB	0.013	0.026	-	-	-	0.41	7.0	32.1
25/01/11	ETB	0.024	0.076	-	-	-	0.68	7.6	36.2
26/01/11	ETB	0.018	0.066	-	-	-	0.45	7.0	33.1
27/01/11	ETB	0.016	0.079	-	-	-	0.29	7.5	40.9
28/01/11	ETB	0.022	0.069	-	-	-	0.29	7.4	39.1
29/01/11	ETB	0.021	0.051	-	-	-	0.28	7.4	38.5
30/01/11	ETB	0.044	0.038	-	-	-	0.25	7.2	38.1
31/01/11	ETB	0.025	0.032	-	-	-	0.57	7.1	37.7
1/02/11	ETB	0.027	0.077	-	-	-	0.46	8.7	45.3
2/02/11	ETB	0.023	0.089	-	-	-	0.43	10.4	46.8
3/02/11	ETB	0.022	0.066	-	-	-	0.50	9.5	56.8
17/01/11	ERG	0.012	0.030	-	-	-	0.27	8.3	27.2
18/01/11	ERG	0.015	0.076	-	-	-	0.35	9.1	40.1
19/01/11	ERG	0.015	0.061	-	-	-	0.25	7.8	35.3
20/01/11	ERG	0.017	0.052	-	-	-	0.24	7.3	29.4
21/01/11	ERG	0.011	0.043	-	-	-	0.43	6.6	24.2
22/01/11	ERG	0.012	0.027	-	-	-	0.28	7.9	28.1
23/01/11	ERG	0.011	0.027	-	-	-	0.21	7.4	25.8
24/01/11	ERG	0.011	0.046	-	-	-	0.63	7.5	27.1
25/01/11	ERG	0.021	0.093	-	-	-	0.88	8.2	31.2
26/01/11	ERG	0.015	0.076	-	-	-	0.38	7.4	30.9
27/01/11	ERG	0.013	0.105	-	-	-	0.30	7.5	35.4
28/01/11	ERG	0.015	0.074	-	-	-	0.32	7.9	31.0
29/01/11	ERG	0.016	0.056	-	-	-	0.29	8.7	35.5
30/01/11	ERG	0.050	0.031	-	-	-	0.25	8.9	35.8
31/01/11	ERG	0.021	0.044	-	-	-	0.74	7.8	37.7
1/02/11	ERG	0.020	0.085	-	-	-	0.44	8.9	40.5
2/02/11	ERG	0.018	0.084	-	-	-	0.49	10.7	45.2
3/02/11	ERG	0.018	0.051	-	-	-	0.53	9.0	50.7
18/07/11	EB	0.039	0.21	1.8	2.2	0.48	1.4	14.1	46.4
19/07/11	EB	0.056	0.13	1.6	2.7	0.41	1.8	14.0	56.2
20/07/11	EB	0.072	0.14	1.8	1.6	0.45	1.4	14.0	47.3
21/07/11	EB	0.033	0.26	2.0	1.9	0.51	1.2	16.9	36.9
23/07/11	EB	0.079	0.09	2.2	2.6	0.68	1.2	19.7	45.3
24/07/11	EB	0.024	0.04	2.1	2.1	0.58	1.2	20.0	26.0
25/07/11	EB	0.041	0.08	1.6	2.3	0.52	1.3	14.2	52.4
26/07/11	EB	0.035	0.12	1.5	2.1	0.59	1.5	14.4	33.1

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
27/07/11	EB	0.022	0.18	1.8	2.5	0.56	1.0	18.4	25.0
28/07/11	EB	0.037	0.12	1.7	3.6	1.95	1.0	21.9	29.3
29/07/11	EB	0.025	0.13	1.7	2.5	0.67	0.9	17.8	24.5
30/07/11	EB	0.018	0.07	1.7	2.2	0.63	0.7	17.1	30.7
31/07/11	EB	0.013	0.04	1.7	2.3	0.55	0.6	14.2	20.8
01/08/11	EB	0.015	0.19	1.5	1.9	0.51	0.9	16.2	15.8
02/08/11	EB	0.060	0.01	1.7	2.1	0.44	1.7	9.4	30.2
03/08/11	EB	0.024	0.05	1.8	2.9	0.36	1.0	8.7	34.4
04/08/11	EB	0.030	0.09	1.9	2.2	0.39	0.98	13.4	24.4
05/08/11	EB	0.047	0.03	1.4	2.3	0.37	1.56	8.3	50.6
06/08/11	EB	0.034	0.005	2.0	1.6	0.38	0.70	10.7	24.8
07/08/11	EB	0.023	0.004	2.3	1.9	0.66	0.67	13.8	23.2
08/08/11	EB	0.030	0.039	2.4	2.9	0.58	0.86	15.3	53.3
18/07/11	ED	0.024	0.12	1.2	3.7	0.38	1.0	9.8	41.1
19/07/11	ED	0.032	0.075	1.2	3.5	0.34	0.65	10.5	67.5
20/07/11	ED	0.025	0.073	1.1	3.5	0.32	0.58	9.5	58.7
21/07/11	ED	0.021	0.047	1.3	3.1	0.33	0.44	5.6	55.9
24/07/11	ED	0.028	0.062	1.9	4.9	0.48	0.58	11.1	27.3
25/07/11	ED	0.025	0.038	1.3	4.3	0.33	0.62	10.7	62.4
26/07/11	ED	0.022	0.043	1.2	3.9	0.33	0.64	9.7	55.7
27/07/11	ED	0.017	0.11	1.5	4.2	0.40	0.55	13.5	30.0
28/07/11	ED	0.016	0.12	1.4	4.3	0.33	0.55	13.4	30.0
29/07/11	ED	0.015	0.057	1.5	4.2	0.39	0.45	10.5	23.6
30/07/11	ED	0.018	0.029	1.6	4.4	0.41	0.33	11.7	28.6
31/07/11	ED	0.024	0.031	1.5	4.1	0.40	0.50	12.0	23.6
01/08/11	ED	0.012	0.10	1.6	4.6	0.44	0.54	9.9	27.3
02/08/11	ED	0.031	0.029	1.3	4.1	0.35	0.43	8.1	22.6
03/08/11	ED	0.072	0.041	1.6	5.3	0.45	1.14	8.8	38.4
04/08/11	ED	0.021	0.080	1.9	3.0	0.36	0.73	13.1	34.4
05/08/11	ED	0.030	0.037	1.3	3.5	0.32	0.49	8.3	53.0
06/08/11	ED	0.025	0.00	1.7	3.6	0.32	0.36	11.8	45.3
07/08/11	ED	0.058	0.13	1.5	3.6	0.87	1.48	19.5	38.5
08/08/11	ED	0.018	0.00	1.7	4.5	0.41	0.36	10.5	47.8
17/07/11	ETB	0.028	0.116	1.3	3.7	0.40	1.1	9.9	42.0
18/07/11	ETB	0.037	0.075	1.2	3.5	0.34	0.65	10.5	67.5
19/07/11	ETB	0.030	0.073	1.1	3.5	0.32	0.58	9.5	58.7
20/07/11	ETB	0.024	0.047	1.3	3.1	0.33	0.44	5.6	55.9
21/07/11	ETB	0.029	0.077	1.4	4.0	0.39	0.43	7.0	64.5
22/07/11	ETB	0.032	0.046	1.6	4.9	0.50	1.2	7.6	50.1

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)
23/07/11	ETB	0.032	0.046	1.6	4.9	0.50	1.2	7.6	50.1
24/07/11	ETB	0.024	0.029	1.7	4.1	0.40	0.45	6.7	34.3
25/07/11	ETB	0.024	0.019	1.3	3.9	0.41	0.26	6.2	41.1
26/07/11	ETB	0.017	0.020	1.2	3.4	0.33	0.24	5.8	35.4
27/07/11	ETB	0.017	0.028	1.3	4.0	0.29	0.24	5.1	32.9
28/07/11	ETB	0.017	0.042	1.4	4.7	0.38	0.28	5.6	29.3
29/07/11	ETB	0.018	0.032	1.3	3.9	0.33	0.24	6.4	31.3
30/07/11	ETB	0.014	0.020	1.4	4.7	0.37	0.21	6.0	26.6
31/07/11	ETB	0.015	0.020	1.3	3.5	0.36	0.23	5.7	27.5
01/08/11	ETB	0.010	0.034	1.2	4.1	0.36	0.25	3.6	15.3
02/08/11	ETB	0.011	0.013	1.2	3.5	0.28	0.15	5.4	22.0
03/08/11	ETB	0.016	0.005	1.0	3.6	0.30	0.22	4.5	25.2
04/08/11	ETB	0.017	0.019	1.5	3.1	0.35	0.34	5.8	29.3
05/08/11	ETB	0.027	0.023	1.5	3.0	0.30	0.31	6.3	32.3
06/08/11	ETB	0.040	0.008	1.4	2.9	1.9	0.21	5.8	35.2
07/08/11	ETB	0.037	0.006	1.8	4.8	0.76	0.46	7.0	33.3
08/08/11	ETB	0.037	0.000	1.6	3.5	0.39	0.24	6.2	56.6
18/07/11	ERG	0.023	0.117	1.2	3.8	0.39	1.1	9.9	41.5
19/07/11	ERG	0.033	0.077	1.2	3.4	0.35	0.69	10.6	66.9
20/07/11	ERG	0.025	0.074	1.2	3.5	0.32	0.59	9.5	58.4
21/07/11	ERG	0.021	0.049	1.3	3.1	0.33	0.45	5.7	55.8
22/07/11	ERG	0.018	0.051	1.0	2.7	0.26	0.28	4.7	43.2
23/07/11	ERG	0.021	0.035	1.2	3.7	0.37	0.87	5.7	37.7
24/07/11	ERG	0.022	0.037	1.7	4.3	0.42	0.48	7.9	32.5
25/07/11	ERG	0.020	0.029	1.3	4.1	0.37	0.46	8.6	52.2
26/07/11	ERG	0.017	0.032	1.2	3.6	0.33	0.46	7.9	45.7
27/07/11	ERG	0.016	0.051	1.3	4.1	0.32	0.33	7.4	32.1
28/07/11	ERG	0.015	0.064	1.4	4.6	0.37	0.36	7.8	29.5
29/07/11	ERG	0.015	0.040	1.4	4.0	0.35	0.31	7.8	28.6
30/07/11	ERG	0.013	0.023	1.4	4.6	0.38	0.24	7.4	27.1
31/07/11	ERG	0.016	0.023	1.4	3.7	0.38	0.31	7.6	26.3
01/08/11	ERG	0.009	0.055	1.3	4.3	0.38	0.34	5.6	19.0
02/08/11	ERG	0.025	0.025	1.3	3.6	0.32	0.40	6.7	21.7
03/08/11	ERG	0.050	0.031	1.6	4.5	0.41	0.88	7.8	34.1
04/08/11	ERG	0.017	0.046	1.7	3.1	0.35	0.51	9.0	31.5
05/08/11	ERG	0.026	0.030	1.3	3.4	0.31	0.44	7.2	44.6
06/08/11	ERG	0.020	0.007	1.5	3.1	0.24	0.26	7.6	38.1
07/08/11	ERG	0.044	0.047	1.7	4.4	0.79	0.80	11.2	35.0
08/08/11	ERG	0.031	0.000	1.6	3.8	0.39	0.28	7.6	53.8
25/08/13	EB	0.034	0.018	2.0	2.1	0.59	1.3	11.7	37.0
26/08/13	EB	0.016	0.082	1.9	1.9	0.43	0.70	10.6	24.7

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)
27/08/13	EB	0.011	0.083	1.9	2.0	0.40	0.65	10.9	18.7
28/08/13	EB	0.027	0.62	1.7	1.9	0.42	0.77	13.9	26.0
29/08/13	EB	0.108	0.061	1.6	1.9	0.41	1.1	15.3	34.6
30/08/13	EB	0.011	0.059	1.7	2.0	0.53	0.76	16.1	21.4
31/08/13	EB	0.009	0.058	1.7	1.8	0.48	1.0	15.7	16.7
01/09/13	EB	0.009	0.023	1.7	1.8	0.52	0.77	15.5	19.4
02/09/13	EB	0.021	0.068	2.6	2.2	0.26	0.39	11.6	12.5
03/09/13	EB	0.020	0.14	1.8	2.6	0.41	0.63	10.2	18.4
04/09/13	EB	0.009	0.042	1.8	1.9	0.29	4.4	8.6	13.6
05/09/13	EB	0.006	0.077	2.0	4.9	0.37	0.52	6.4	31.6
06/09/13	EB	0.042	0.034	2.8	1.8	0.23	1.1	9.2	32.4
07/09/13	EB	0.026	0.028	1.8	1.7	0.44	1.3	13.0	73.0
08/09/13	EB	0.019	0.014	1.4	1.6	0.32	0.87	10.3	42.3
09/09/13	EB	0.027	0.11	1.5	2.0	0.39	0.85	17.4	31.5
10/09/13	EB	0.011	0.074	1.5	1.7	0.33	0.58	13.8	47.3
11/09/13	EB	0.014	0.22	2.1	2.2	0.44	0.62	17.9	26.2
12/09/13	EB	0.013	0.14	2.0	3.1	0.50	0.60	19.4	30.2
25/08/13	ED	0.016	0.018	2.7	2.3	0.56	0.90	8.3	43.7
26/08/13	ED	0.004	0.075	2.9	2.3	0.70	0.62	8.7	32.3
27/08/13	ED	0.005	0.075	3.4	2.8	0.84	0.65	9.1	21.2
28/08/13	ED	0.007	0.17	3.1	2.5	0.56	0.67	11.1	26.8
29/08/13	ED	0.002	0.062	2.5	2.1	0.64	0.61	10.1	22.2
30/08/13	ED	0.010	0.011	2.3	2.0	0.62	0.39	6.6	13.1
31/08/13	ED	0.010	0.014	2.3	2.2	0.76	0.57	7.4	31.5
01/09/13	ED	0.017	0.041	1.6	1.7	0.23	0.31	8.7	9.9
02/09/13	ED	0.028	0.086	2.3	2.1	0.33	0.56	13.5	14.1
03/09/13	ED	0.024	0.11	1.8	2.5	0.37	0.28	10.0	11.7
04/09/13	ED	0.014	0.052	2.0	1.9	0.20	0.62	8.6	12.7
05/09/13	ED	0.013	0.069	1.6	1.7	0.14	0.27	7.5	43.7
06/09/13	ED	0.021	0.040	2.8	1.8	0.21	0.78	8.4	26.4
07/09/13	ED	0.022	0.020	1.5	1.4	0.16	0.75	10.0	26.3
08/09/13	ED	0.021	0.015	1.2	1.4	0.18	0.49	11.2	33.6
09/09/13	ED	0.021	0.057	1.7	1.8	0.15	0.50	10.0	23.0
10/09/13	ED	0.018	0.103	1.5	1.6	0.14	0.47	10.7	89.1
11/09/13	ED	0.025	0.15	1.7	1.9	0.21	0.48	11.8	18.5
12/09/13	ED	0.015	-	1.7	1.9	0.16	0.37	12.1	21.0
25/08/13	ERG	0.006	0.017	2.6	2.2	0.56	0.80	7.3	29.7
26/08/13	ERG	0.001	0.037	2.6	2.1	0.40	0.52	5.7	27.3
27/08/13	ERG	0.001	0.038	3.1	2.5	0.50	0.55	6.5	21.9
28/08/13	ERG	0.010	0.13	2.7	2.5	0.48	0.46	7.4	26.2
29/08/13	ERG	0.005	0.054	2.6	2.3	0.45	0.45	7.6	20.9
30/08/13	ERG	0.0002	0.035	2.3	2.7	0.49	0.47	7.8	20.7

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)	($\mu g.L^{-1}$)
31/08/13	ERG	0.0002	0.036	2.2	2.5	0.56	0.44	7.5	18.3
01/09/13	ERG	0.012	0.017	1.6	1.8	0.34	0.51	8.3	15.7
02/09/13	ERG	0.012	0.033	1.8	2.0	0.17	0.91	7.6	15.2
03/09/13	ERG	0.015	0.066	1.8	2.2	0.18	0.52	7.1	19.4
04/09/13	ERG	0.010	0.033	1.8	2.0	0.20	0.91	6.5	13.9
05/09/13	ERG	0.011	0.038	1.6	1.8	0.16	0.61	5.6	16.3
06/09/13	ERG	0.022	0.021	1.8	1.6	0.13	0.70	6.6	25.6
07/09/13	ERG	0.017	0.014	1.4	1.4	0.14	0.72	7.9	31.7
08/09/13	ERG	0.017	0.010	1.3	1.5	0.16	1.09	7.7	40.2
09/09/13	ERG	0.019	0.028	1.5	1.6	0.20	0.54	7.7	28.9
10/09/13	ERG	0.074	0.048	1.4	1.7	0.24	0.41	7.3	45.1
11/09/13	ERG	0.016	0.057	1.6	2.0	0.14	0.41	7.5	60.2
12/09/13	ERG	0.011	0.041	1.3	1.7	0.083	0.24	7.4	19.6

Date	Ech.	Hg_P	Date	Ech.	Hg_P
		($mg.kg^{-1}$)			($mg.kg^{-1}$)
25/08/13	EB	0.39	30/08/13	ERG	8.1
26/08/13	EB	0.40	31/08/13	ERG	17.8
27/08/13	EB	0.41	01/09/13	ERG	20.7
28/08/13	EB	0.34	02/09/13	ERG	15.6
29/08/13	EB	0.26	03/09/13	ERG	14.4
30/08/13	EB	0.43	04/09/13	ERG	17.1
31/08/13	EB	0.57	05/09/13	ERG	18.0
01/09/13	EB	0.48	06/09/13	ERG	14.9
02/09/13	EB	0.38	07/09/13	ERG	13.0
03/09/13	EB	0.36	08/09/13	ERG	12.6
04/09/13	EB	0.36	09/09/13	ERG	23.5
05/09/13	EB	0.38	10/09/13	ERG	10.0
06/09/13	EB	0.58	11/09/13	ERG	17.5
07/09/13	EB	0.39	12/09/13	ERG	13.3
08/09/13	EB	1.2			
09/09/13	EB	0.29			
10/09/13	EB	0.58			
11/09/13	EB	1.2			
12/09/13	EB	0.73			
25/08/13	ED	60.0			
26/08/13	ED	61.2			
27/08/13	ED	67.9			
28/08/13	ED	89.2			
29/08/13	ED	77.8			
30/08/13	ED	60.9			
31/08/13	ED	87.0			
01/09/13	ED	78.5			
02/09/13	ED	89.4			
03/09/13	ED	98.7			
04/09/13	ED	142			
05/09/13	ED	106			
06/09/13	ED	58.5			
07/09/13	ED	69.6			
08/09/13	ED	79.9			
09/09/13	ED	78.5			
10/09/13	ED	142			
11/09/13	ED	84.9			
12/09/13	ED	118			
25/08/13	ERG	17.1			
26/08/13	ERG	17.5			
27/08/13	ERG	12.8			
28/08/13	ERG	17.1			
29/08/13	ERG	15.2			

ANNEXE 3

Paramètres analysés sur des échantillons journaliers de sable et boue des eaux usées à Louis Fargue
(Avril 2012-Mars 2013)

Date	Ech.	COP	Hg	Cd	Ag	As	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
		%	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})
06/04/12	LFS	-	0.52	1.1	1.3	2.8	27.1	27.9	86.1	94.2	326
16/05/12	LFS	-	0.15	0.30	1.1	2.0	7.7	11.8	35.0	40.3	214
20/06/12	LFS	-	0.17	0.40	1.7	2.6	8.9	35.7	60.5	52.7	308
17/07/12	LFS	-	0.24	0.80	1.7	3.4	36.8	13.9	69.1	70.5	345
24/09/12	LFS	-	0.29	1.3	2.6	4.0	25.8	32.0	99.5	111	447
25/10/12	LFS	-	0.51	1.3	2.0	3.7	45.0	56.3	109	89.5	383
15/12/12	LFS	-	0.29	0.60	1.8	2.6	9.5	18.1	107	93.2	303
10/01/13	LFS	-	0.22	0.50	3.1	2.3	14.4	30.8	94.4	95.8	293
11/2/13	LFS	-	0.72	0.50	8.8	3.4	16.6	37.1	137	124	400
14/3/13	LFS	-	0.43	0.30	2.4	1.9	7.0	14.3	65.0	63.3	261
6/4/12	LFB	29.2	1.6	3.5	7.3	16.6	36.7	55.2	153	690	1583
16/5/12	LFB	18.9	-	2.1	5.4	15.9	33.6	54.1	129	439	1306
20/6/12	LFB	28.8	1.65	3.4	6.3	14.1	32.3	53.7	144	651	1408
18/07/12	LFB	28.9	0.89	3.3	6.0	13.8	31.1	54.1	140	619	1333
24/09/12	LFB	18.4	0.73	1.9	2.4	13.4	27.1	42.2	142	423	1215
25/10/12	LFB	17.8	0.70	2.0	1.6	13.6	18.9	42.5	142	475	1577
15/12/12	LFB	28.2	1.1	2.7	10.8	20.3	47.0	124	106	800	1548
10/01/13	LFB	27.7	1.1	3.0	11.4	22.4	50.9	132	113	868	1680
11/02/13	LFB	25	1.1	3.8	10.7	25.2	56.9	117	-	1116	2417
14/03/13	LFB	27.9	1.2	2.2	6.8	13.8	36.3	74.9	153	690	1416

LFS = Louis Fargue Sable

LFB = Louis Fargue Boue

ANNEXE 4

Paramètres analysés sur des échantillons journaliers des eaux usées à Clos de Hilde (Juillet-Août 2011)

EB = Eau Brute

ED= Eau Décanté

ERG= Eau Rejet dans Garonne

Lanoux, 2013.

X_T = Fraction Total

X_D = Fraction Dissous

X_P = Fraction Particulaire

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
18/07/11	EB	255	40.9	106	19.7	0.34	1.5	5.8	15.6	10.2	21.7	80.8	261
19/07/11	EB	188	39.9	92	25.1	0.16	1.1	2.8	7.4	4.8	15.0	44.7	179
20/07/11	EB	236	41.6	101	30.0	0.18	1.2	3.1	7.6	4.1	10.8	51.4	177
21/07/11	EB	207	49.9	39	37.2	0.18	1.6	3.1	8.3	3.7	11.6	56.4	176
23/07/11	EB	111	48.3	82	41.5	0.08	0.3	2.2	3.7	1.6	2.3	35.6	65.8
24/07/11	EB	108	40.4	132	30.8	0.10	0.8	2.6	4.3	1.7	3.6	43.5	74.3
25/07/11	EB	257	42.8	197	38.7	0.25	1.2	1.3	8.7	6.5	10.0	77.9	176
26/07/11	EB	325	45.9	133	66.3	0.29	-	3.1	10.7	7.9	22.1	79.7	228
27/07/11	EB	285	45.1	146	65.1	0.20	1.1	2.8	7.1	4.1	5.7	62.7	129
28/07/11	EB	338	46.7	165	62.8	0.16	1.1	2.6	7.1	4.2	7.7	61.5	125
29/07/11	EB	263	56.0	310	46.2	0.19	1.2	3.3	9.7	7.9	10.3	80.4	161
30/07/11	EB	179	45.9	108	60.7	0.10	0.4	2.5	4.1	2.5	3.5	35.0	66.2
31/07/11	EB	215	39.4	159	59.9	0.09	0.3	2.4	4.1	3.5	2.9	32.8	62.5
01/08/11	EB	362	38.9	104	20.2	0.19	1.6	3.1	8.7	7.1	7.3	63.5	140
02/08/11	EB	217	39.5	135	8.3	0.22	1.1	6.1	8.5	8.0	17.6	46.4	158
03/08/11	EB	301	41.5	131	39.7	0.68	1.2	5.2	10.1	9.0	30.2	59.4	183
04/08/11	EB	160	39.7	135	20.7	0.25	1.2	3.8	7.5	5.5	10.2	62.4	132
05/08/11	EB	181	38.2	81	17.5	0.28	1.2	4.0	9.6	9.4	20.9	67.6	213

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
06/08/11	EB	140	43.4	104	31.7	0.22	1.8	4.7	11.0	8.1	18.6	47.3	144
07/08/11	EB	166	43.2	142	37.6	0.29	0.6	7.4	10.0	6.5	9.2	91.0	166
08/08/11	EB	179	40.9	106	19.7	0.29	-	7.1	12.2	5.8	9.5	120.1	206
18/07/11	ED	38.5	-	-	-	0.03	0.10	1.5	9.9	0.8	0.9	13.5	40.2
20/07/11	ED	51.6	-	-	-	0.03	0.26	1.6	6.2	0.7	0.6	13.6	34.0
21/07/11	ED	32.5	-	-	-	0.02	0.08	2.0	8.2	1.0	0.6	15.3	46.2
22/07/11	ED	84.3	-	-	-	0.04	0.13	2.2	7.5	1.6	1.1	20.8	42.7
23/07/11	ED	47.4	-	-	-	0.03	0.11	1.9	7.4	1.1	0.7	18.7	36.7
24/07/11	ED	102.6	-	-	-	0.04	0.08	2.4	6.8	1.4	0.9	17.8	31.5
25/07/11	ED	52.3	-	-	-	0.03	0.11	1.9	7.1	0.9	0.9	14.5	39.6
26/07/11	ED	63.6	-	-	-	0.04	0.31	1.8	7.7	1.3	1.2	19.6	53.4
27/07/11	ED	64.1	-	-	-	0.03	0.37	1.8	7.0	1.0	0.8	21.7	41.7
28/07/11	ED	68.9	-	-	-	0.03	0.21	2.1	7.0	1.1	0.8	21.0	45.0
29/07/11	ED	63.4	-	-	-	0.03	0.08	2.0	5.9	1.2	0.6	17.8	22.3
30/07/11	ED	74.9	-	-	-	0.02	-	1.5	5.5	0.9	0.6	16.3	33.4
31/07/11	ED	54.4	-	-	-	0.02	0.19	1.4	5.1	0.7	0.5	15.3	20.5
01/08/11	ED	78.9	-	-	-	0.02	0.06	1.3	5.9	0.8	0.4	11.0	19.9
02/08/11	ED	60.7	-	-	-	0.02	0.10	1.5	5.4	0.7	0.5	11.8	29.4
03/08/11	ED	43.5	-	-	-	0.02	0.13	1.6	5.5	0.7	0.7	11.0	18.0
04/08/11	ED	51.2	-	-	-	0.04	0.17	1.8	8.7	0.6	0.5	12.6	20.7
05/08/11	ED	25.4	-	-	-	0.02	0.04	1.1	3.8	0.3	0.3	7.7	8.9
06/08/11	ED	39.7	-	-	-	0.02	0.06	1.7	4.2	0.5	0.5	12.1	17.9
07/08/11	ED	49.0	-	-	-	0.03	0.03	1.7	4.7	0.6	0.4	13.3	23.6
08/08/11	ED	163.5	-	-	-	0.04	-	2.0	5.8	1.0	0.8	17.4	39.6
18/07/11	ERG	41.9	-	-	-	0.2	0.0	1.3	6.6	0.6	1.1	7.0	49.6
19/07/11	ERG	14.8	37.1	5.8	8.6	0.0	0.0	1.1	6.2	0.4	0.6	5.4	46.7
20/07/11	ERG	15.3	36.7	4.7	11.4	0.02	0.10	1.4	5.5	0.5	0.4	7.0	34.6
21/07/11	ERG	26.3	42.1	2.5	9.7	0.02	0.08	1.5	6.9	0.4	0.3	5.8	35.8
22/07/11	ERG	15.4	41.8	7.7	12.0	0.02	0.12	1.8	7.1	0.6	0.4	9.3	42.4
23/07/11	ERG	36.7	38.6	20.1	13.4	0.03	0.10	1.7	7.2	1.0	0.7	12.2	33.7

Date	Ech.	MES	COP	COP	COD	Cd_T	Ag_T	As_T	Ni_T	Cr_T	Pb_T	Cu_T	Zn_T
		(mg.L^{-1})	%	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
24/07/11	ERG	53.7	35.6	21.4	11.9	0.02	0.08	1.7	5.9	1.0	0.6	9.3	17.5
25/07/11	ERG	25.5	37.2	5.4	12.2	0.02	0.09	1.5	6.0	0.7	0.5	9.8	27.2
26/07/11	ERG	23.8	45.4	8.2	12.6	0.02	0.15	1.6	6.4	0.7	0.6	10.6	40.9
27/07/11	ERG	26.1	42.1	9.3	16.6	0.03	0.29	1.5	6.6	1.3	0.5	12.8	39.4
28/07/11	ERG	24.3	45.3	11.1	19.7	0.02	0.10	1.6	5.8	0.6	0.4	9.8	32.5
29/07/11	ERG	9.9	56.7	2.3	12.2	0.01	0.46	1.6	5.8	0.5	0.2	6.7	22.9
30/07/11	ERG	7.1	41.0	6.3	12.5	0.01	0.12	1.0	3.9	0.4	0.2	5.4	14.0
31/07/11	ERG	6.7	38.1	7.6	12.6	0.01	0.05	1.1	4.0	0.5	0.2	5.4	8.9
01/08/11	ERG	12.8	49.8	3.6	13.7	0.01	0.05	1.2	4.3	0.4	0.2	5.0	8.9
02/08/11	ERG	20.0	33.6	5.5	11.1	0.01	0.02	1.1	4.3	0.4	0.3	5.7	18.1
03/08/11	ERG	10.3	36.9	1.4	8.5	0.03	0.04	1.0	5.6	0.3	0.3	3.8	17.5
04/08/11	ERG	10.9	51.5	1.7	10.8	0.02	0.04	1.3	6.2	0.8	0.3	4.7	19.9
05/08/11	ERG	7.9	25.9	1.1	9.4	0.01	0.04	1.1	4.5	0.5	0.2	4.7	20.8
06/08/11	ERG	11.4	28.6	1.9	10.1	0.01	0.03	1.5	3.9	0.3	0.3	5.5	34.0
07/08/11	ERG	6.5	31.0	3.4	10.3	0.01	0.03	1.6	4.4	0.4	0.3	6.1	22.8
08/08/11	ERG	9.6	26.1	1.7	10.4	0.01	0.38	1.4	4.0	0.3	0.2	5.8	20.8

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
18/07/11	EB	0.03	0.07	1.6	2.8	0.5	1.0	9.0	30.5
19/07/11	EB	0.04	0.31	2.3	2.2	0.6	1.3	15.6	46.2
20/07/11	EB	0.03	0.37	1.7	1.4	0.5	1.1	11.9	36.2
21/07/11	EB	0.04	0.47	2.2	2.3	0.5	1.6	17.8	47.0
22/07/11	EB	0.05	0.28	1.7	2.3	0.6	1.4	18.0	31.9
23/07/11	EB	0.03	0.11	2.2	2.3	0.7	0.9	19.2	29.1
24/07/11	EB	0.03	0.00	1.8	1.4	0.7	0.8	15.5	22.7
25/07/11	EB	0.03	0.04	2.3	1.8	0.6	0.7	12.6	24.5
26/07/11	EB	0.05	0.17	2.1	2.3	0.7	1.3	19.1	47.7
27/07/11	EB	0.03	0.28	2.0	1.8	0.7	0.9	18.1	29.6
28/07/11	EB	0.03	0.33	2.0	2.2	0.8	0.9	21.6	29.4
29/07/11	EB	0.03	0.28	2.2	2.7	1.0	0.9	20.3	25.7
30/07/11	EB	0.02	0.07	2.1	1.8	0.5	0.6	11.5	13.4
31/07/11	EB	0.02	0.07	2.1	1.8	0.5	0.6	12.0	15.5
01/08/11	EB	0.03	0.04	1.9	2.2	0.7	0.7	16.5	22.4
02/08/11	EB	0.03	0.04	4.0	2.3	0.4	0.7	8.1	20.3
03/08/11	EB	0.06	0.32	3.1	4.8	0.6	1.1	13.4	38.0
04/08/11	EB	0.03	0.31	2.4	1.6	0.6	0.8	14.0	22.6
05/08/11	EB	0.08	0.11	1.8	3.6	0.5	1.3	12.3	70.6
06/08/11	EB	0.03	0.14	2.7	1.2	0.5	0.9	10.0	35.6
07/08/11	EB	0.04	0.003	2.2	1.7	1.1	0.8	14.9	22.8
08/08/11	EB	0.04	5.5	2.4	1.6	0.60	0.95	19.2	36.6
18/07/11	ED	0.015	0.026	1.2	5.9	0.29	0.47	5.8	28.6
20/07/11	ED	0.02	0.24	1.6	7.3	0.38	0.40	7.2	35.8
21/07/11	ED	0.03	0.04	1.7	8.0	0.42	0.39	6.8	45.0
22/07/11	ED	0.01	0.02	1.8	6.3	0.47	0.24	6.4	21.6
23/07/11	ED	0.01	0.04	1.8	6.5	0.42	0.27	7.8	26.3
24/07/11	ED	0.01	0.04	1.4	4.4	0.32	0.10	3.2	11.3
25/07/11	ED	0.02	0.12	1.6	5.7	0.35	0.20	6.6	36.8
26/07/11	ED	0.03	0.07	1.6	5.9	0.35	0.31	13.0	63.9
27/07/11	ED	0.02	0.21	1.7	6.5	0.40	0.26	11.9	41.0
28/07/11	ED	0.02	0.09	1.8	7.1	0.43	0.28	9.6	32.3
29/07/11	ED	0.05	0.04	1.8	5.9	0.63	0.33	10.3	78.9
30/07/11	ED	0.01	1.2	1.6	6.5	0.53	0.46	9.6	43.3
31/07/11	ED	0.01	0.13	1.4	5.2	0.42	0.32	10.2	22.6
01/08/11	ED	0.01	0.01	1.3	6.9	0.43	0.16	6.1	24.3
02/08/11	ED	0.01	0.11	1.5	5.6	0.41	0.24	7.4	24.7
03/08/11	ED	0.02	0.08	1.5	6.3	0.31	0.22	7.0	21.2
04/08/11	ED	0.04	0.08	2.0	7.7	0.45	0.35	6.8	23.8
05/08/11	ED	0.02	0.06	1.3	5.5	0.33	0.47	7.7	28.3
06/08/11	ED	0.03	0.02	1.8	7.2	0.76	0.37	8.4	29.4

Date	Ech.	Cd_D	Ag_D	As_D	Ni_D	Cr_D	Pb_D	Cu_D	Zn_D
		(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})	(µg.L^{-1})
07/08/11	ED	0.02	0.01	1.8	5.7	0.43	0.27	7.5	27.0
08/08/11	ED	0.02	0.61	1.1	3.2	0.31	0.55	4.9	38.9
18/07/11	ERG	0.02	0.08	1.4	5.9	0.63	0.54	9.5	32.8
19/07/11	ERG	0.01	0.03	0.52	2.6	0.21	0.21	3.1	17.0
20/07/11	ERG	0.01	0.06	0.79	3.2	0.35	0.35	3.7	25.4
21/07/11	ERG	0.02	0.10	1.3	5.7	0.37	0.46	5.7	42.9
22/07/11	ERG	0.02	0.08	1.6	5.6	0.44	0.35	5.8	33.3
23/07/11	ERG	0.04	0.02	1.5	6.9	0.55	0.65	5.1	53.3
24/07/11	ERG	0.01	0.00	1.5	5.1	0.40	0.12	2.9	11.0
25/07/11	ERG	0.01	0.05	1.2	4.8	0.32	0.15	4.4	21.2
26/07/11	ERG	0.01	0.03	1.4	5.1	0.36	0.19	4.9	29.3
27/07/11	ERG	0.01	0.21	1.6	7.0	0.48	0.25	9.1	39.8
28/07/11	ERG	0.01	0.07	1.6	6.7	0.49	0.20	6.6	29.1
29/07/11	ERG	0.02	0.37	1.6	6.4	0.54	0.25	6.2	46.2
30/07/11	ERG	0.01	0.08	1.4	5.5	0.64	0.69	6.8	19.5
31/07/11	ERG	0.01	0.09	1.4	5.2	0.46	0.29	6.2	35.7
01/08/11	ERG	0.01	0.02	1.6	5.8	0.49	0.14	5.9	17.6
02/08/11	ERG	0.01	0.04	1.2	5.5	0.40	0.23	5.0	19.6
03/08/11	ERG	0.02	0.04	1.3	6.2	0.77	0.31	4.7	19.9
04/08/11	ERG	0.03	0.04	1.4	7.0	0.45	0.47	4.9	23.3
05/08/11	ERG	0.05	0.04	1.3	5.0	0.34	1.1	4.9	29.7
06/08/11	ERG	0.02	0.02	1.8	4.9	0.40	0.26	5.5	19.7
07/08/11	ERG	0.01	0.01	1.6	4.8	0.37	0.17	5.0	12.6
08/08/11	ERG	0.01	0.21	1.5	4.8	0.41	0.47	5.4	41.3

ANNEXE 5

Paramètres analysés sur des échantillons journaliers de sable et boue des eaux usée a Clos de Hilde (Avril 2012-Mars 2013)

Date	Ech.	COP	Hg	Cd	Ag	As	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
		%	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.kg^{-1})
06/04/12	CHS	-	-	0.20	0.9	1.8	6.7	16.6	22.6	151	151
16/05/12	CHS	-	0.34	0.20	1.1	3.3	10.0	-	22.5	164	164
20/06/12	CHS	-	0.49	0.20	2.3	1.8	9.1	24.3	39.6	226	226
17/07/12	CHS	-	0.41	0.30	3.3	1.8	22.4	39.8	58.1	261	261
24/09/12	CHS	-	0.36	0.30	4.0	2.7	7.8	15.3	53.1	221	221
25/10/12	CHS	-	0.33	0.30	4.8	1.8	105	25.9	57.3	247	247
15/12/12	CHS	-	0.19	0.40	2.6	3.7	14.6	21.6	77.0	283	283
10/01/13	CHS	-	0.68	0.40	1.9	1.7	7.3	15.0	43.3	188	188
11/2/13	CHS	-	0.19	0.30	2.1	4.0	6.5	17.3	51.2	123	123
14/3/13	CHS	39.8	0.55	0.40	2.4	2.0	11.4	22.1	57.5	198	198
6/4/12	CHB	35.7	0.56	1.9	5.6	12.5	32.1	59.0	60.2	543	1430
20/6/12	CHB	43.8	0.66	1.5	5.6	24.6	23.9	60.7	52.5	477	1240
18/07/12	CHB	26.9	0.76	1.5	5.0	15.3	22.1	59.9	50.8	460	1160
24/09/12	CHB	35.2	0.94	1.7	6.6	6.4	13.2	70.6	83.1	518	1190
25/10/12	CHB	33.7	0.56	1.6	4.2	4.8	8.4	60.8	96.8	482	1150
15/12/12	CHB	37.6	1.33	2.8	8.0	15.6	39.1	78.7	191	839	1330
10/01/13	CHB	38.3	0.76	3.9	8.4	20.0	40.2	111	94.7	605	1150
11/02/13	CHB	39.8	1.11	3.8	10.4	37.6	58.3	185	134	899	2230
14/03/13	CHB	35.7	1.21	2.3	8.8	17.4	38.9	104	89.8	648	1180

CHS = Clos de Hilde Sable

CHB = Clos de Hilde Boue

ANNEXE 6 : Paramètres analysés par la Lyonnaise des Eaux des eaux usée dans de stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde pendant les périodes des échantillonnages

Etablipar :

Service Expertise

Relevé d'Analyses des bilans AUTOSURVEILLANCE

Station de traitement des eaux usées de : **Louis Fargue**

Eau brute

Mois de : **Decembre** **2010**

Agence Traitement Assainissement

Date	Pluvio	Volume	MES		DCO		DBO5		NTK		N-NH4+		N-NO3-		N-NO2-		Pt	
	mm	m3/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j
12/1/2010	0.1	124360	163	20271	229	28478	84	10446	34.9	4340	25.4	3159	0.1	12	0	0	3.2	398
12/2/2010	11.2	160816	147	23640	236	37953	110	17690										
12/3/2010	2.4	194348	110	21378	192	37315	76	14770										
12/4/2010	0.2	150996	114	17214	235	35484	100	15100										
12/5/2010	0.7	131344	127	16681	278	36514	110	14448	32	4203	23.4	3073	0.3	39	0.3	39	3.7	486
12/6/2010	7.2	162912	227	36981	332	54087	220	35841	30	4887	20.4	3323	0.3	49	0.3	49	4.2	684
12/7/2010	0.4	152392	124	18897	208	31698	97	14782	29	4419	21.7	3307	0.3	46	0.6	91	3.2	488
12/8/2010	1.9	151224	152	22986	246	37201	110	16635	31	4688	21.9	3312	0.3	45	0.3	45	3.6	544
12/9/2010	0.0	116736	155	18094	294	34320	89	10390										
12/10/2010	0.1	111440	177	19725	345	38447	86	9584										
12/11/2010	0.1	107220	164	17584	325	34847	100	10722										
12/12/2010	0.1	106368	161	17125	314	33400	93	9892	34	3617	26.7	2840	0.3	32	0.3	32	4.1	436
12/13/2010	0.1	97100	139	13497	335	32529	70	6797	41	3981	30.3	2942	0.3	29	0.3	29	4.7	456
12/14/2010	0.1	98240	170	16701	359	35268	160	15718	41	4028	30.7	3016	0.3	29	0.3	29	5.1	501
12/15/2010	0.0	99192	198	19640	362	35908	85	8431	44.5	4414	31.3	3105	0.1	10	0	0	5.1	506
12/16/2010	3.5	111792	238	26606	423	47288	130	14533										
12/17/2010	7.9	174888	165	28857	202	35327	71	12417										
12/18/2010	2.1	140696	130	18290	229	32219	71	9989										
12/19/2010	3.6	120648	152	18338	311	37522	110	13271	34	4102	24.7	2980	0.3	36	0.3	36	3.7	446
12/20/2010	0.0	135064	126	17018	292	39439	71	9590	34	4592	24.1	3255	0.3	41	0.3	41	3.6	486
12/21/2010	6.6	152816	133	20325	283	43247	70	10697	30	4584	20.3	3102	0.3	46	0.3	46	3.6	550
12/22/2010	4.8	180220	113	20365	205	36945	38	6848	23.7	4271	11.4	2055	0.1	18	0.5	90	2.1	378
12/23/2010	22.5	177696	98	17414	281	49933	40	7108										
12/24/2010	0.5	203664	77	15682	122	24847	36	7332										
12/25/2010	0.0	141988	70	9939	186	26410	86	12211										
12/26/2010	0.0	124424	88	10949	269	33470	44	5475	29.5	3671	19.5	2426	0.1	12	0	0	3.1	386
12/27/2010	0.2	124892	144	17984	286	35719	72	8992	31.9	3984	21.8	2723	0.1	12	0	0	3.7	462
12/28/2010	1.2	126724	209	26485	290	36750	86	10898	34	4309	20.9	2649	0.1	13	0	0	3.5	444
12/29/2010	0.0	113176	158	17882	276	31237	110	12449	33.5	3791	22.5	2546	0.1	11	0	0	3.6	407
12/30/2010	0.3	110780	139	15398	329	36447	100	11078										
12/31/2010	0.0	109496	157	17191	395	43251	140	15329										
Moyenne		135924	146	19327	280	36565	92	12241	33	4228	23	2930	0	28	0	31	4	474
Minimum		97100	70	9939	122	24847	36	5475	23.7	3617	11.4	2055	0.1	10	0	0	2.1	378
Maximum		203664	238	36981	423	54087	220	35841	44.5	4887	31.3	3323	0.3	49	0.6	91	5.1	684
95%		187284	218	27731.5	378.5	48610.5	150	17162.5	41.7	4727.8	30.82	3314.2	0.3	46.6	0.52	90.2	5.1	576.8

Etablipar :

Service Expertise

Relevé d'Analyses des bilans AUTOSURVEILLANCE

Station de traitement des eaux usées de : **Louis Fargue**

Sortie biologique

Mois de : **July** **2011**

Agence Traitement Assainissement

Date	Pluvio	Volume	MES		DCO		DBO5		NTK		N-NH4+		N-NO3-		N-NO2-		Pt	
	mm	m3/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j
7/1/2011	0.0	42522	46	1956	74	3147	16	680										
7/2/2011	0.0	41296	16	661	42	1734	8	330										
7/3/2011	0.0	39904	20	798	44	1756	9	359	39.6	1580	36.8	1468	2.2	88	0.1	4	2.2	88
7/4/2011	0.0	6992																
7/5/2011	0.0	0																
7/6/2011	0.7	0																
7/7/2011	0.9	26696																
7/8/2011	0.0	40980	11	451	84	3442	5	205										
7/9/2011	7.5	38512	9	347	59	2272	9	347										
7/10/2011	0.8	40810	8	326	66	2693	8	326	30	1224	27.5	1122	1.7	69	0.3	12	1.6	65
7/11/2011	0.0	41888	8	335	53	2220	6	251	35	1466	31.1	1303	2	84	0.3	13	1.6	67
7/12/2011	3.9	38112	25	953	69	2630	10	381	36	1372	31	1181	2	76	0.4	15	2.2	84
7/13/2011	0.1	45392	11	499	60	2724	7	318	33	1498	30.3	1375	1.9	86	0.5	23	2.1	95
7/14/2011	0.0	43524	17	740	63	2742	9	392										
7/15/2011	0.0	43792	28	1226	69	3022	8	350										
7/16/2011	2.4	42312	44	1862	89	3766	17	719										
7/17/2011	5.9	37392	20	748	87	3253	10	374	25	935	21.3	796	2	75	0.4	15	2	75
7/18/2011	6.2	39504	16	632	56	2212	13	514	26	1027	23	909	1.4	55	0.2	8	1.6	63
7/19/2011	10.4	31696	20	634	51	1616	15	475	21.5	681	16.7	529	1.5	48	0.3	10	1.3	41
7/20/2011	7.6	42896	15	643	54	2316	7	300	28.1	1205	20.1	862	1.8	77	0.3	13	1.6	69
7/21/2011	1.1	46112	13	599	38	1752	5	231										
7/22/2011	0.7	49296	15	739	58	2859	11	542										
7/23/2011	0.1	42810	21	899	63	2697	18	771										
7/24/2011	0.9	41296	21	867	67	2767	14	578	31.2	1288	27.5	1136	1.7	70	0.4	17	1.7	70
7/25/2011	6.4	43808	20	876	49	2147	7	307	28.3	1240	25.3	1108	2.2	96	0.2	9	1.5	66
7/26/2011	3.7	42896	16	686	44	1887	8	343	23	987	19.4	832	2.8	120	0.2	9	1.5	64
7/27/2011	0.1	42400	12	509	45	1908	8	339	31	1314	31.3	1327	2.5	106	0.1	4	1.6	68
7/28/2011	0.0	38992	15	585	59	2301	11	429										
7/29/2011	0.0	40724	14	570	73	2973												
7/30/2011	0.0	43904	14	615	55	2415												
7/31/2011	0.0	39104	24	938	57	2229	14	547	31	1212	27.5	1075	2.8	109	0.3	12	2.2	86
Moyenne		37276	18	766	60	2499	10	416	30	1216	26	1073	2	83	0	12	2	72
Minimum		0	8	326	38	1616	5	205	21.5	681	16.7	529	1.4	48	0.1	4	1.3	41
Maximum		49296	46	1956	89	3766	18	771	39.6	1580	36.8	1468	2.8	120	0.5	23	2.2	95

Etablipar :

Service Expertise

Relevé d'Analyses des bilans AUTOSURVEILLANCE

Station de traitement des eaux usées de : **Louis Fargue**

Eau brute

Mois de : **August** **2011**

Agence Traitement Assainissement

Date	Pluvio	Volume	MES		DCO		DBO5		NTK		N-NH4+		N-NO3-		N-NO2-		Pt	
	mm	m3/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j
8/1/2011	0.0	64096	265	16985	505	32368	210	13460	51	3269	37.5	2404	0.3	19	0.3	19	6.5	417
8/2/2011	43.3	147104	468	68845	518	76200	150	22066	36	5296	19.3	2839	0.5	74	0.3	44	5.7	838
8/3/2011	0.0	167500	129	21608	150	25125	64	10720	17	2848	9.5	1591	0.3	50	0.5	84	2.3	385
8/4/2011	0.0	89944	223	20058	286	25724	89	8005										
8/5/2011	14.3	160340	152	24372	172	27578	39	6253										
8/6/2011	1.3	88284	152	13419	228	20129	160	14125										
8/7/2011	0.0	69820	238	16617	271	18921	120	8378	41	2863	27.2	1899	0.3	21	0.3	21	4.7	328
8/8/2011	0.4	67400	222	14963	302	20355	130	8762	42	2831	30.9	2083	0.3	20	0.3	20	5.1	344
8/9/2011	0.0	64240	221	14197	294	18887	110	7066	46	2955	32.2	2069	0.3	19	0.3	19	5.1	328
8/10/2011	0.0	68132	227	15466	361	24596	120	8176	40	2725	30	2044	0.3	20	0.3	20	4.8	327
8/11/2011	0.0	68360	275	18799	362	24746	137	9365										
8/12/2011	0.0	65668	280	18387	432	28369	170	11164										
8/13/2011	0.0	63608	217	13803	399	25380	160	10177										
8/14/2011	0.9	62188	206	12811	374	23258	110	6841	44	2736	32.6	2027	0.3	19	0.3	19	5.7	354
8/15/2011	2.2	92672	399	36976	520	48189	190	17608	38	3522	23.2	2150	0.3	28	0.3	28	6.1	565
8/16/2011	0.1	67644	214	14476	370	25028	140	9470	44	2976	30.6	2070	0.3	20	0.3	20	5.2	352
8/17/2011	0.0	67524	200	13505	335	22621	150	10129	43	2904	32.3	2181	0.3	20	0.3	20	5.2	351
8/18/2011	0.0	65708	252	16558	432	28386	180	11827										
8/19/2011	0.2	64736	178	11523	393	25441	160	10358										
8/20/2011	1.0	63792	304	19393	494	31513	250	15948										
8/21/2011	0.0	64700	215	13911	414	26786	160	10352	46	2976	30.1	1947	0.3	19	0.3	19	6.4	414
8/22/2011	0.0	56588	182	10299	444	25125	160	9054	44	2490	32.9	1862	0.3	17	0.3	17	5.6	317
8/23/2011	1.9	53836	324	17443	522	28102	136	7322	45	2423	25.2	1357	0.3	16	0.3	16	6.1	328
8/24/2011	23.6	183868	113	20777	165	30338	47	8642	12	2206	5.9	1085	1.3	239	0.3	55	1.8	331
8/25/2011	0.1	67204	130	8737	303	20363	140	9409										
8/26/2011	14.4	114328	248	28353	364	41615	150	17149										
8/27/2011	0.1	105448	127	13392	274	28893	110	11599										
8/28/2011	0.1	66752	125	8344	315	21027	140	9345	39	2603	30.9	2063	0.3	20	0.3	20	4.5	300
8/29/2011	0.0	70644	185	13069	380	26845	160	11303	45	3179	34.5	2437	0.3	21	0.3	21	5.5	389
8/30/2011	0.1	69340	282	19554	407	28221	150	10401	46	3190	34.7	2406	0.3	21	0.3	21	5.5	381
8/31/2011	0.2	71204	352	25064	476	33893	170	12105	46	3275	33.5	2385	0.3	21	0.3	21	6.4	456

Moyenne		83635	229	18765	363	28517	141	10857	40	3014	28	2047	0	36	0	27	5	395
Minimum		53836	113	8344	150	18887	39	6253	12	2206	5.9	1085	0.3	16	0.3	16	1.8	300
Maximum		183868	468	68845	522	76200	250	22066	51	5296	37.5	2839	1.3	239	0.5	84	6.5	838

Etablipar :
Service Expertise

Relevé d'Analyses des bilans AUTOSURVEILLANCE

Station de traitement des eaux usées de : **Louis Fargue**

Eau brute

Mois de : **January** **2013**

Agence Traitement Assainissement

Date	Pluvio	Volume	MES		DCO		DBO5		NTK		N-NH4+		N-NO3-		N-NO2-		Pt	
	mm	m3/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j
8/1/2013	0.0	95308	130	12390	338	32214	120	11437										
8/2/2013	7.3	108112	180	19460	291	31461	120	12973										
8/3/2013	0.0	130800	150	19620	246	32177	110	14388										
8/4/2013	0.0	86752	150	13013	228	19779	100	8675	30	2603	21.4	1856	0.5	43	0.1	9	3.3	286
8/5/2013	0.0	85360	150	12804	289	24669	120	10243	34	2902	24	2049	0.5	43	0.1	9	3.9	333
8/6/2013	7.3	110528	180	19895	272	30064	110	12158	32	3537	24	2653	0.5	55	0.1	11	3.9	431
8/7/2013	11.7	183632	180	33054	209	38379	95	17445	23	4224	15	2754	0.5	92	0.4	73	2.6	477
8/8/2013	0.2	152048	120	18246	172	26152	81	12316										
8/9/2013	0.1	91048	150	13657	227	20668	99	9014										
8/10/2013	0.0	87064	170	14801	256	22288	130	11318										
8/11/2013	0.0	81928	150	12289	256	20974	130	10651	33	2704	23	1884	0.5	41	0.1	8	3.8	311
8/12/2013	0.0	82648	170	14050	294	24299	130	10744	36	2975	25	2066	0.5	41	0.1	8	4.1	339
8/13/2013	0.0	78624	400	31450	296	23273	110	8649	37	2909	25	1966	0.5	39	0.1	8	4.4	346
8/14/2013	0.0	74760	190	14204	302	22578	120	8971	37	2766	26	1944	0.5	37	0.1	7	4.3	321
8/15/2013	0.0	68896	120	8268	374	25767	140	9645										
8/16/2013	0.0	70584	150	10588	356	25128	140	9882										
8/17/2013	0.0	69720	160	11155	377	26284	160	11155										
8/18/2013	0.0	68456	180	12322	314	21495	140	9584	38	2601	27	1848	0.5	34	0.1	7	4.1	281
8/19/2013	0.0	75200	210	15792	326	24515	150	11280	37	2782	29	2181	0.5	38	0.1	8	4.7	353
8/20/2013	0.0	72552	250	18138	359	26046	160	11608	43	3120	29	2104	0.5	36	0.1	7	4.8	348
8/21/2013	0.0	74128	310	22980	335	24833	140	10378	40	2965	29	2150	0.5	37	0.1	7	4.5	334
8/22/2013	0.0	73640	260	19146	325	23933	140	10310										
8/23/2013	0.0	72824	250	18206	291	21192	130	9467										
8/24/2013	1.8	78908	280	22094	479	37797	220	17360										
8/25/2013	7.1	123108	190	23391	272	33485	130	16004	28	3447	18	2216	0.5	62	0.2	25	3.6	443
8/26/2013	0.0	103024	280	28847	345	35543	160	16484	41	4224	28	2885	0.5	52	0.1	10	4.8	495
8/27/2013	0.0	82056	320	26258	327	26832	130	10667	42	3446	29	2380	0.5	41	0.1	8	4.8	394
8/28/2013	0.1	78120	270	21092	459	35857	140	10937	45	3515	31	2422	0.5	39	0.1	8	4.7	367
8/29/2013	0.1	78452	220	17259	351	27537	150	11768										
8/30/2013	0.0	77460	260	20140	431	33385	180	13943										
8/31/2013	0.0	75560	230	17379	412	31131	170	12845										
9/1/2013	0.0	74112	240	17787	393	29126	170	12599	46	3409	31	2297	0.5	37	0.1	7	5.3	393
9/2/2013	0.0	82348	320	26351	465	38292	170	13999	51	4200	35	2882	0.5	41	0.1	8	6.5	535
9/3/2013	0.0	81940	380	31137	389	31875	170	13930	49	4015	34	2786	0.5	41	0.1	8	5.6	459
9/4/2013	0.0	82420	340	28023	416	34287	160	13187	49	4039	34	2802	0.5	41	0.1	8	5.9	486
9/5/2013	0.2	80460	460	37012	471	37897	140	11264										
9/6/2013	10.5	138100	360	49716	335	46264	120	16572										
9/7/2013	3.7	114892	250	28723	236	27115	110	12638										
9/8/2013	4.2	116608	180	20989	219	25537	88	10262	26	3032	15	1749	0.5	58	0.3	35	3	350
9/9/2013	6.3	113580	290	32938	415	47136	170	19309	47	5338	30	3407	0.5	57	0.1	11	5.3	602
9/10/2013	0.0	127860	200	25572	334	42705	140	17900	38	4859	25	3197	0.5	64	0.1	13	4.2	537
9/11/2013	0.0	85420	250	21355	372	31776	160	13667	46	3929	32	2733	0.5	43	0.1	9	5.4	461
9/12/2013	0.7	83980	230	19315	396	33256	150	12597										
9/13/2013	0.0	84388	210	17721	337	28439	140	11814										
9/14/2013	10.6	110344	250	27586	416	45903	180	19862										
9/15/2013	0.0	135496	140	18969	136	18427	64	8672	25	3387	18	2439	0.5	68	0.5	68	3.2	434
9/16/2013	4.0	116712	300	35014	317	36998	120	14005	40	4668	24	2801	0.5	58	0.1	12	4.7	549
9/17/2013	1.6	89580	190	17020	352	31532	120	10750	42	3762	31	2777	0.5	45	0.1	9	4.8	430
9/18/2013	5.2	132772	260	34521	335	44479	140	18588	37	4913	25	3319	0.5	66	0.1	13	4.6	611
9/19/2013	0.1	86400	210	18144	250	21600	130	11232										
9/20/2013	2.1	100108	160	16017	320	32035	120	12013										
9/21/2013	0.1	77900	210	16359	361	28122	170	13243										
9/22/2013	0.2	77472	240	18593	403	31221	160	12396	47	3641	33	2557	0.5	39	0.1	8	5.3	411
9/23/2013	0.0	82368	200	16474	360	29652	150	12355	48	3954	35	2883	0.5	41	0.1	8	5.6	461
9/24/2013	0.0	81940	220	18027	372	30482	160	13110	50	4097	36	2950	0.5	41	0.1	8	5.9	483
9/25/2013	6.0	78828	400	31531	433	34133	230	18130	53	4178	34	2680	0.5	39	0.1	8	6.8	536
9/26/2013	0.1	120520	230	27720	307	37000	130	15668										
9/27/2013	0.0	72192	250	18048	338	24401	130	9385										
9/28/2013	20.4	108060	160	17290	326	35228	140	15128										
9/29/2013	3.2	165240	360	59486	430	71053	130	21481	41	6775	25	4131	3.6	595	1.9	314	5	826
9/30/2013	2.5	12610																
Moyenne		93540	232	21824	334	30928	139	12801	40	3725	27	2538	1	64	0	23	5	437
Minimum		12610	120	8268	136	18427	64	8649	23	2601	15	1749	0.5	34	0.1	7	2.6	281
Maximum		183632	460	59486	479	71053	230	21481	53	6775	36	4131	3.6	595	1.9	314	6.8	826

Etablipar :
Service Expertise

Relevé d'Analyses des bilans AUTOSURVEILLANCE

Station de traitement des eaux usées de : **Clos de Hilde**

Sortie générale

Année : **2011**

Agence Traitement Assainissement

Date	Pluvio	Volume	MES		DCO		DBO5		NTK		N-NH4+		N-NO3-		N-NO2-		Pt	
	mm	m3/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j	mg/L	kg/j
7/1/2011	0.0	49062	6	294	45	2208	6	294										
7/2/2011	0.0	45816	9	412	30	1374	5	229										
7/3/2011	0.0	45336	13	589	50	2267	10	453	35.3	1600	33	1496	10.7	485	0.4	18	1.5	68
7/4/2011	0.0	48370	6	290	71	3434	8	387	44.7	2162	41.9	2027	10.2	493	0.7	34	1.1	53
7/5/2011	0.0	47946	7	336	65	3116	11	527	50	2397	46.9	2249	9.7	465	0.8	38	1.1	53
7/6/2011	1.0	48716	25	1218	83	4043	11	536	43	2095	37.3	1817	10.3	502	0.5	29	1.4	68
7/7/2011	0.4	48078	10	481	64	3077	9	433										
7/8/2011	0.0	47888	2	96	30	1437	3	144										
7/9/2011	5.9	53946	3	162	65	3506	4	216										
7/10/2011	0.5	46864	11	516	79	3702	9	422	39	1828	35.7	1673	11	516	0.5	28	1.6	75
7/11/2011	0.0	47076	10	471	50	2354	10	471	41	1930	37.8	1779	9.9	466	0.5	28	1.5	71
7/12/2011	3.4	52030	6	312	49	2549	7	364	36	1873	32.5	1691	10.2	531	0.5	31	1	52
7/13/2011	0.3	49522	12	594	62	3070	8	396	38	1882	34.4	1704	14.1	698	0.2	10	1.2	59
7/14/2011	0.0	44176	6	265	55	2430	7	309										
7/15/2011	0.0	43582	9	392	64	2789	6	261										
7/16/2011	2.3	42322	7	296	42	1778	8	339										
7/17/2011	9.5	66882	7	468	44	2943	5	334	18	1204	16.6	1110	14.7	983	0.4	27	0.8	54
7/18/2011	6.8	62344	7	436	44	2743	10	623	22.8	1421	21	1309	15.6	973	0.7	44	0.7	44
7/19/2011	11.4	80660	11	887	30	2420	9	726	14.5	1170	12.1	976	14.8	1194	0	0	0.7	56
7/20/2011	5.8	56026	10	560	51	2857	5	280	27.1	1518	26.1	1462	14.9	835	0.7	39	0.9	50
7/21/2011	2.1	60952	3	183	42	2560	6	366										
7/22/2011	0.2	53116	13	691	63	3346	10	531										
7/23/2011	0.0	47088	28	1318	97	4568	20	942										
7/24/2011	1.1	46460	28	1301	86	3996	21	976	43.9	2040	41.8	1942	11.9	553	0.5	23	1	46
7/25/2011	6.4	65642	12	788	45	2954	8	525	21	1378	15.6	1024	15.7	1031	0.9	59	0.8	53
7/26/2011	4.8	66390	12	797	53	3519	12	797	18	1195	16.4	1089	15.8	1049	1	66	1	66
7/27/2011	0.4	49684	20	994	88	4372	17	845	34	1689	30.4	1510	7.3	363	0.7	35	1.2	60
7/28/2011	0.1	47636	18	857	67	3192	18	857										
7/29/2011	0.0	47544	7	333	52	2472	7	333										
7/30/2011	0.0	44718	4	179	41	1833	5	224										
7/31/2011	0.0	43218	9	389	54	2334	9	389	27	1167	24.7	1067	18.3	791	1.2	52	1.5	65
8/1/2011	0.0	45420	5	227	60	2725	7	318	28	1272	24.4	1108	18	818	1.2	55	1.4	64
8/2/2011	34.7	75270	14	1054	59	4441			28	2108	23.5	1769	11	828	1	75	1.3	98
8/3/2011	0.0	63892	2	128	32	2045	4	256	9.6	613	8.9	569	18.3	1169	0.9	58	0.5	32
8/4/2011	0.0	48762	2	98	38	1853	5	244										
8/5/2011	11.1	74396	2	149	37	2753	3	223										
8/6/2011	1.2	54890	4	220	42	2305	4	220										
8/7/2011	0.7	46918	11	516	44	2064	8	375	15	704	12.7	596	24.4	1145	1	47	1	47
8/8/2011	0.2	48998	3	147	69	3381	4	196	16	784	14.5	710	23.3	1142	0.9	44	1	49
8/9/2011	0.1	47260	5	236	43	2032	5	236	21	992	18.1	855	24.5	1158	0.9	43	1.1	52
8/10/2011	0.0	47092	6	283	51	2402	7	330	17	801	15.1	711	21.4	1008	0.8	38	1	47
8/11/2011	0.0	47406	3	142	46	2181	5	237										
8/12/2011	0.0	47100	2	94	39	1837	3	141										
8/13/2011	0.1	43542	2	87	36	1568	3	131										
8/14/2011	0.8	43464	4	174	41	1782	5	217	19	826	18.4	800	22.8	991	0.9	39	1.2	52
8/15/2011	3.8	49524	6	297	44	2179	6	297	17	842	16.5	817	22.4	1109	0.9	45	1	50
8/16/2011	0.0	50818	5	254	41	2084	5	254	16	813	15.1	767	22.5	1143	1	51	1.1	56
8/17/2011	0.2	46320	4	185	46	2131	5	232	16	741	14.4	667	22	1019	1	46	1.2	56
8/18/2011	0.0	45576	5	228	44	2005	6	273										
8/19/2011	0.2	44438	2	89	37	1644	3	133										
8/20/2011	0.5	45184	4	181	38	1717	5	226										
8/21/2011	0.1	41750	5	209	44	1837	5	209	14	585	13.3	555	23.7	989	0.8	33	1	42
8/22/2011	0.0	44854	9	404	61	2736	7	314	14	628	11.4	511	22.2	996	1	45	1.3	58
8/23/2011	2.5	49502	5	248	57	2822	8	396	23	1139	20.4	1010	21.5	1064	1	50	1.2	59
8/24/2011	29.0	90466	7	633	31	2804	4	362	5.4	489	3.5	317	17.8	1610	0.4	36	0.5	45
8/25/2011	0.2	53270	7	373	44	2344	7	373										
8/26/2011	15.3	77204	1	77	32	2471	3	232										
8/27/2011	0.3	58688	2	117	30	1761	3	176										
8/28/2011	0.1	50690	3	152	33	1673	4	203	16	811	14.3	725	23.6	1196	0.5	30	0.9	46
8/29/2011	0.0	52882	2	106	38	2010	4	212	20	1058	19.1	1010	20	1058	1.1	58	1	53
8/30/2011	0.0	53222	1	53	43	2289	5	266	26	1384	23.2	1235	19.7	1048	1.2	64	1.2	64
8/31/2011	0.1	53102	2	106	40	2124	4	212	20	1062	18.4	977	19.8	1051	1.4	74	1.1	58
Moyenne		52274	8	390	50	2568	7	361	25	1283	22	1157	17	902	1	41	1	56
Minimum		41750	1	53	30	1374	3	131	5.4	489	3.5	317	7.3	363	0	0	0.5	32
Maximum		90466	28	1318	97	4568	21	976	50	2397	46.9	2249	24.5	1610	1.4	75	1.6	98

ANNEXE 7

Résultants des échantillons certifiés

BCR-713 (eaux usées traitées)

BCR-713	Cd	Ag	As	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
1	5.7	0.054	10.4	33.4	20.5	51.2	65.9	191
1	5.3	0.033	10.3	32.4	21.0	49.0	70.9	279
1	6.3	0.039	11.8	37.8	24.2	56.7	82.7	325
2	6.4	0.067	11.9	37.9	23.7	56.2	74.3	216
2	5.2	0.056	9.1	37.9	22.3	51.7	65.2	196
2	4.9	0.045	8.5	33.0	21.3	45.0	62.6	202
3	4.8	0.054	8.2	34.3	19.8	46.8	56.8	136
3	4.6	0.027	8.0	30.3	19.3	42.1	55.4	143
3	4.2	0.035	6.7	26.9	17.5	39.9	54.2	136
4	3.7	0.024	5.6	22.0	15.7	35.0	43.1	131
4	4.9	0.027	8.5	31.3	19.9	44.9	59.7	164
4	5.2	0.035	9.2	32.3	20.9	46.1	62.1	178
Moyen	5.1	0.041	9.0	32.5	20.5	47.1	62.7	191
Ecartype	0.78	0.014	1.9	4.65	2.39	6.4	10.3	59.8
Certifies	5.1	NC	9.7	30.0	21.9	47.0	69.0	NC
Ecartype	0.60		1.1	5.0	2.4	4.0	4.0	
difference	0.00		0.70	-2.5	1.4	-0.05	6.3	
% differenc	0%		7%	-8%	6%	0%	9%	

Cert 311-050 (boue des eaux usées traitées)

Cert 311-050	Cd	Ag	As	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
1	1.6	16.0	2.8	18.0	38.3	24.2	386	556
1	1.7	14.1	2.9	19.3	36.0	21.5	343	546
1	1.4	19.0	3.2	18.6	39.1	22.8	381	603
2	1.9	15.2	3.4	25.4	48.7	30.2	435	517
2	1.9	16.2	4.3	24.4	48.8	31.2	436	522
2	2.0	17.7	3.4	23.6	46.8	29.9	442	520
Moyen	1.8	16.4	3.3	21.5	43.0	26.6	404	544
Ecartype	0.20	1.7	0.55	3.3	5.8	4.3	40.0	32.8
Certifies	1.7	18.0	2.9	19.2	40.4	25.4	402	563
Ecartype	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
difference	-0.1	1.6	-0.4	-2.3	-2.6	-1.2	-1.9	19.1
% difference	-3%	9%	-14%	-12%	-6%	-5%	0%	3%

ANNEXE 8

Limite de détection de l'ICP-MS pour les fractions totales et dissoutes des ETM dans l'eau usée.

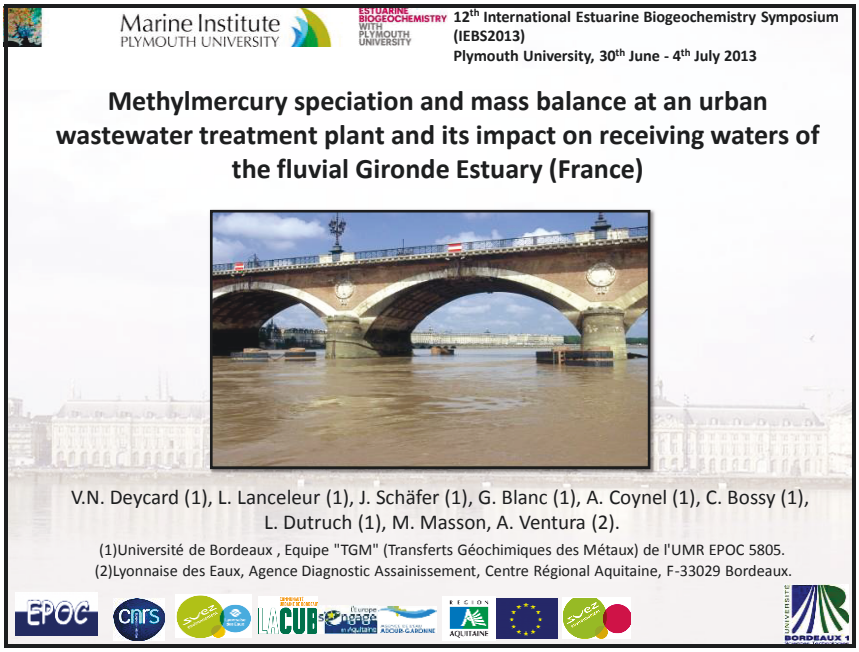
Fraction	Cd	Ag	As	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
Totale	0.009	0.003	0.121	18.0	0.043	0.026	0.041	0.628
Dissoute	0.0002	0.0005	0.132	0.013	0.018	0.003	0.03	0.138

ANNEXE 9
Diapositives et commentaires d'une présentation orale sur la spéciation du methylmercure dans des eaux usées.

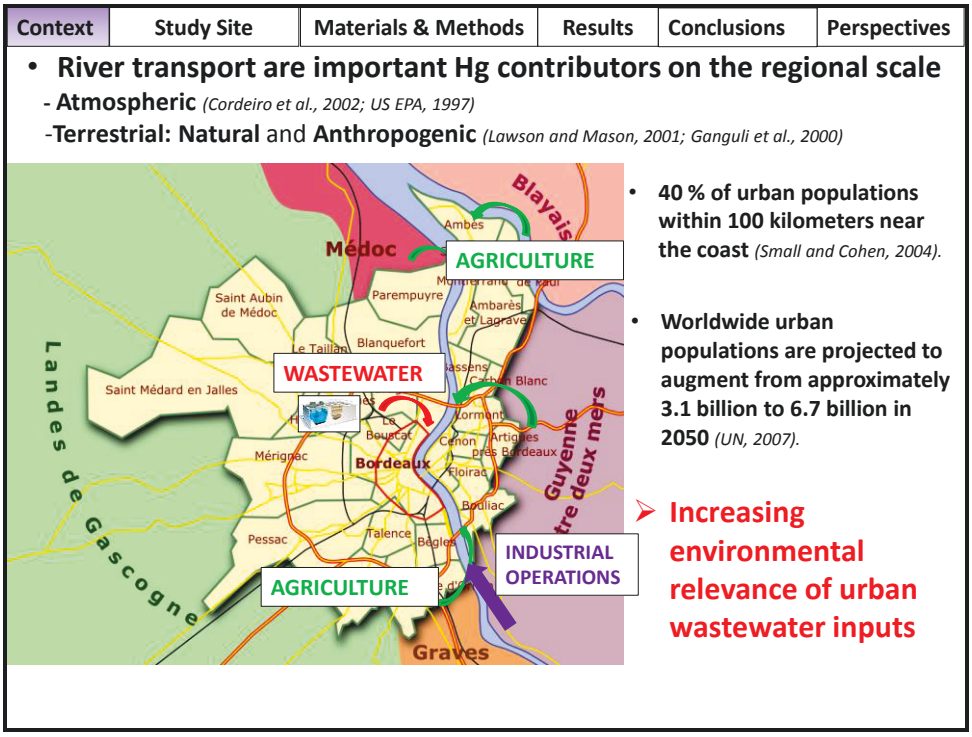
Methylmercury speciation and mass balance at an urban wastewater treatment plant and its impact on receiving waters of the fluvial Gironde Estuary (France)

Abstract

Inputs of inorganic mercury (HgII) and methylmercury (CH_3Hg) from urban wastewater treatment plants (WWTP) directly into estuaries may induce adverse effects on aquatic wildlife and humans through its bioaccumulation in aquatic food webs, particularly in socio-economically important coastal ecosystems such as the Gironde Estuary (France). We have measured dissolved HgII and CH_3Hg concentrations in urban wastewater of a major WWTP treating ~35% of the wastewater of the Bordeaux Agglomeration (~1 million inhabitants). The treated effluent wastewater is discharged directly into the fluvial reaches (Garonne Branch) of the macro-tidal, hyper-turbid Gironde Estuary. Results showed effluent dissolved CH_3Hg concentrations were clearly higher than concentrations in wastewater entering the WWTP, inducing a 3-fold increase in CH_3Hg/HgII ratios from 5% to 21%. This suggests that WWTPs pose the risk of becoming "CH_3Hg generators". Effluent dissolved CH_3Hg concentrations (0.45 $ng.L^{-1}$) were also greater than average concentrations in the Garonne Branch during low discharge (0.2 $ng.L^{-1}$). Flux estimates suggest that the WWTP contributes approximately 0.037 $g.d^{-1}$ to the Garonne River representing up to 5% of in-stream CH_3Hg loads depending on river discharge levels. Assuming that the CH_3Hg fluxes from the total Bordeaux Agglomeration are ~3 fold higher than those from the WWTP studied, urban wastewater could significantly contribute to dissolved CH_3Hg in the fluvial estuary. Photo-demethylation probably is very low due to extremely low sunlight penetration into the turbid water column, but the balance between CH_3Hg adsorption onto particles, demethylation and its persitance in the estuarine water column of the Gironde Estuary is unknown. Urban and industrial wastewater mercury inputs into coastal systems are of increasing interest to both scientists and managers facing restrictive environmental protection policies, population increase and changing metal applications.



It is well known that atmospheric transport and deposition are important components to the global Hg cycling. However, on a regional scale rivers transport important amounts of Hg, whether it is from atmospheric deposition, or terrestrial sources including both natural and anthropogenic (e.g. industrial and urban wastewater). The objective of this study was to understand methylation processes of Hg in an urban wastewater treatment plant, as well as, estimate mass balances and potential impacts to the receiving waters in the Garonne Branch of the Gironde Estuary.



The importance of studying Hg processes is due to the possible methylation that can occur enhancing its toxicity for aquatic organisms and bioaccumulation in the food chain. Methylation of Hg has been investigated and documented mainly on sediment, fish, and

micro-organisms with very few relevant studies available for wastewater and treated wastewater effluent. This is certainly because of the fact that wastewater treatment plants have many internal and external factors making sampling a challenge for speciation work (which is already a very time and cost demanding task). Factors affecting MeHg processes include availability of HgII, pH, organic matter concentration, microbial activity, redox potential, and temperature. Bacteria which can methylate Hg are often present in wastewater, therefore making the function of MeHg possible.

Context	Study Site	Materials & Methods	Results	Conclusions	Perspectives

Why?

- **Importance of Hg release in aquatic systems due to possible Methylation** *(Murata et al., 1999; Miles and Tome, 1997; Jensen and Jernelov , 1969).*
- **Most studies of MeHg are sediment, fish and microorganisms**
- **Few relavent studies available on Methylation of Hg in wastewater** *(Raymound et al., 2011; Chanpiwat et al., 2010; Mason and Dean, 2009; Gilmour et al., 1998; Gilmour and Bloom, 1995)*
- **No current legislation monitoring MeHg in wastewater**

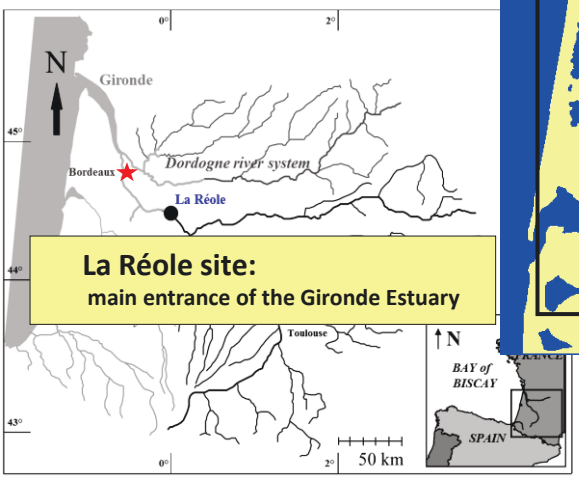
How?

- **Availability of HgII, pH, organic matter concentration**
- **Redox potential, & water temperature** *(Bisogni and Lawrence, 1975)*
- **Microbial activity incl. Sulfate reducing bacteria** *(Biowas et al., 2011; Okabe et al., 1999; Gilmour et al., 1992; Kerry et al., 1991)*

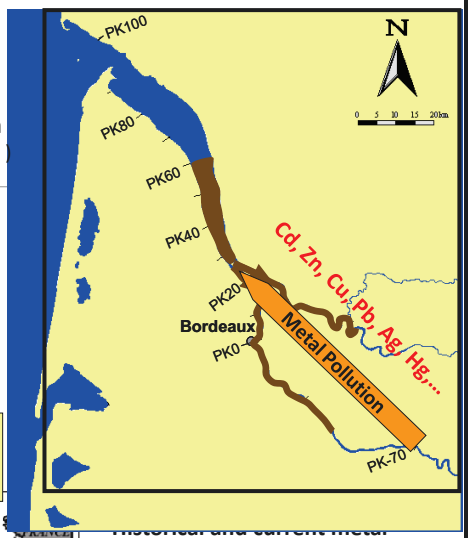
This study takes place in the Urban Agglomeration of Bordeaux located on the fluvial part of the Gironde estuary known for its strong turbidly zone and its historical and current metal pollution by both industrial and agricultural sources. Most of these sources are located in the Garonne River system transporting huge quantities of metals such as Cd, Zn, Cu, Pb, Ag and Hg to the Bay of Biscay. The first sampling site is the WWTP Clos de Hilde located in the southern area of the Urban Agglomeration of Bordeaux treating mostly suburban and industrial wastewater. We then compared the results for Clos de Hilde with those obtained during a 2007 daily cruise on the Garonne Branch of the Estuary just outside of the treatment plant where our team collected hourly samples during a 24-hour period.

Context	Study Site	Materials & Methods	Results	Conclusions	Perspectives

- **Bordeaux on fluvial part of Gironde Estuary**
- **Known for strong turbidity zone** *(Sottolichio and Castaing, 1999; Doxaran et al., 2009;)*
- **Periods of low discharge and induced Hypoxia** *(Lanoux et al., 2012; Etcheber et al., 2011; Lowery, T.A., 1998)*



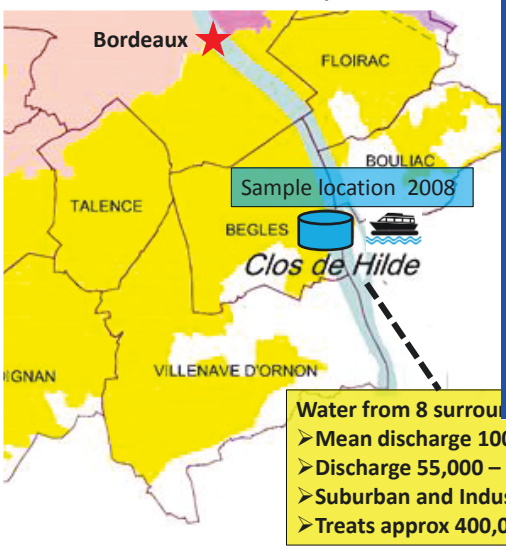
La Réole site:
main entrance of the Gironde Estuary



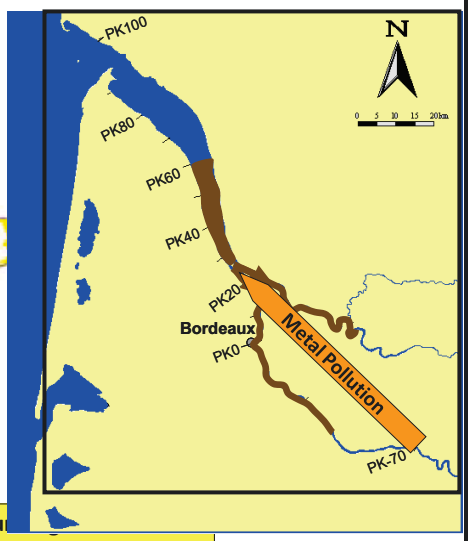
pollution
(*Lanceleur et al., 2011; Coynel et al., 2007; Schäfer et al., 2006; Blanc et al., 1999*)

Context	Study Site	Materials & Methods	Results	Conclusions	Perspectives

- **Bordeaux on fluvial part of Gironde Estuary**
- **Known for strong turbidity zone**
- **Historical and current metal pollution**

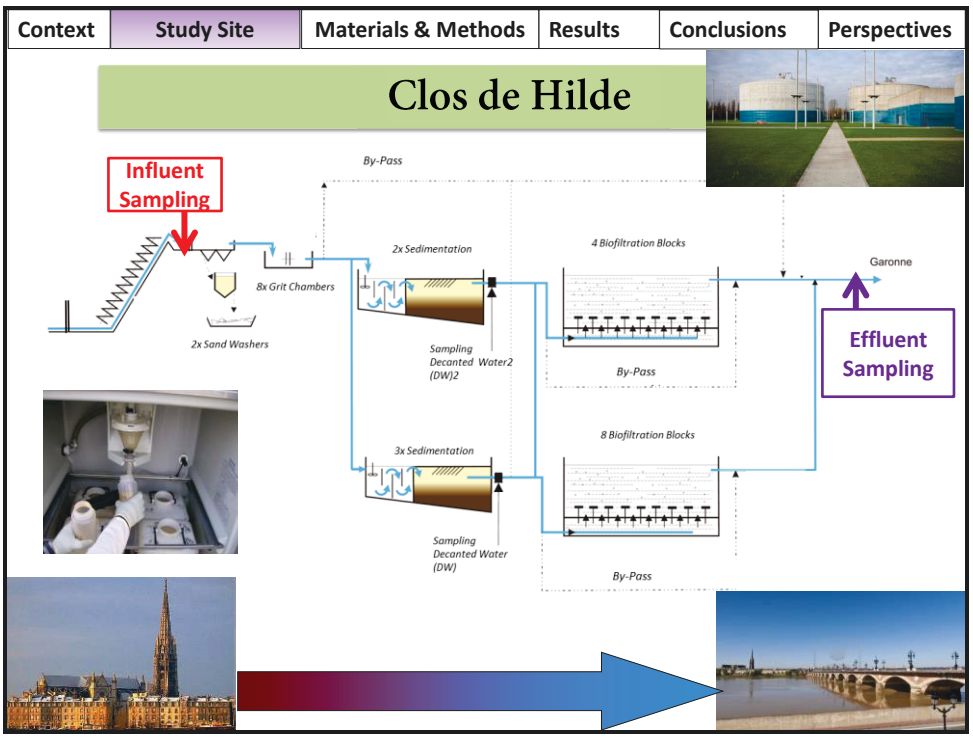


Sample location 2008

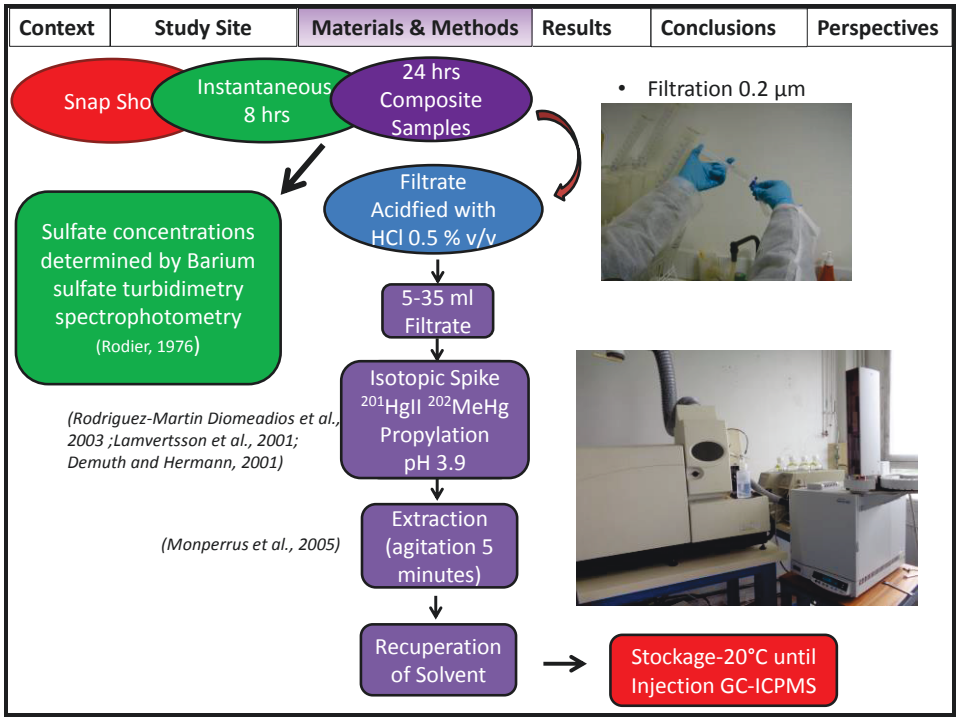


Water from 8 surrou
- **Mean discharge 100,000 m³.d⁻¹**
- **Discharge 55,000 – 150,000 m³.d⁻¹**
- **Suburban and Industrial wastewater**
- **Treats approx 400,000 inhab eq.**

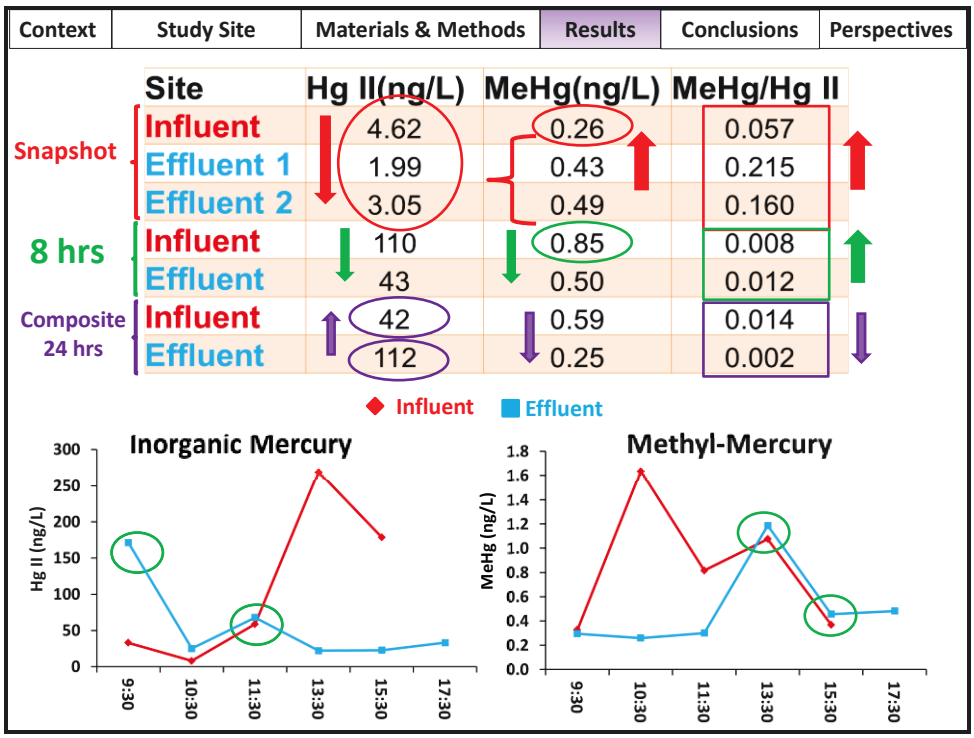
Here is a detailed representation of the sampling site Clos de Hilde which collects raw wastewater from the south part of the urban agglomeration and then discharges the treated wastewater to the Garonne. At Clos de Hilde, there is a 3-part treatment process consisting of: the removal of sand and grease, decantation/sedimentation tanks responsible for the removal of a large percentage of the SPM, and the biological filtration system. The discharge is measured or calculated at each stage of the treatment process by Lyonnaise des Eaux. Whereas, we measured the dissolved Inorganic Mercury (HgII) and MeHg concentrations, as well as, calculated the corresponding fluxes from influent and effluent water samples.



We performed two separate sampling campaigns at Clos de Hilde. The first campaign, we collected one instanteous sample of influent and effluent water and the second we collected instaneous samples each hour for 8 hrs, as well, at took a 24-hour composite sample for the day before and the day of the 8 hr sampling period. Instanteous samples were collected manually and 24 hour composite samples were collected using onsite refrigerated automated sampling devices. Samples were collected with teflon materials using clean techniques. Samples were acidified, taken back to the lab and filtered at 0.2 µ with teflon filters at which point a propylation at pH 3.9 was performed for the extraction and finally samples were measured using a GC-ICPMS.



When looking at the instaneous samples collected in October, we see the concentrations of Inorganic Mercury entering the WWTP were approximately 4.6 ng/l and decreased up to over 50% to 3 and 2 ng/L. During this sampling campaign there were two biological bassins working at the time. Therefore, we took 2 effluent samples. When looking at the Hg concentrations in effluent, we saw an increase by a factor of 2 in the effluent compared to the influent. MeHg and Inorganic Hg ratios showed a 3-fold increase from 5% to 21%.

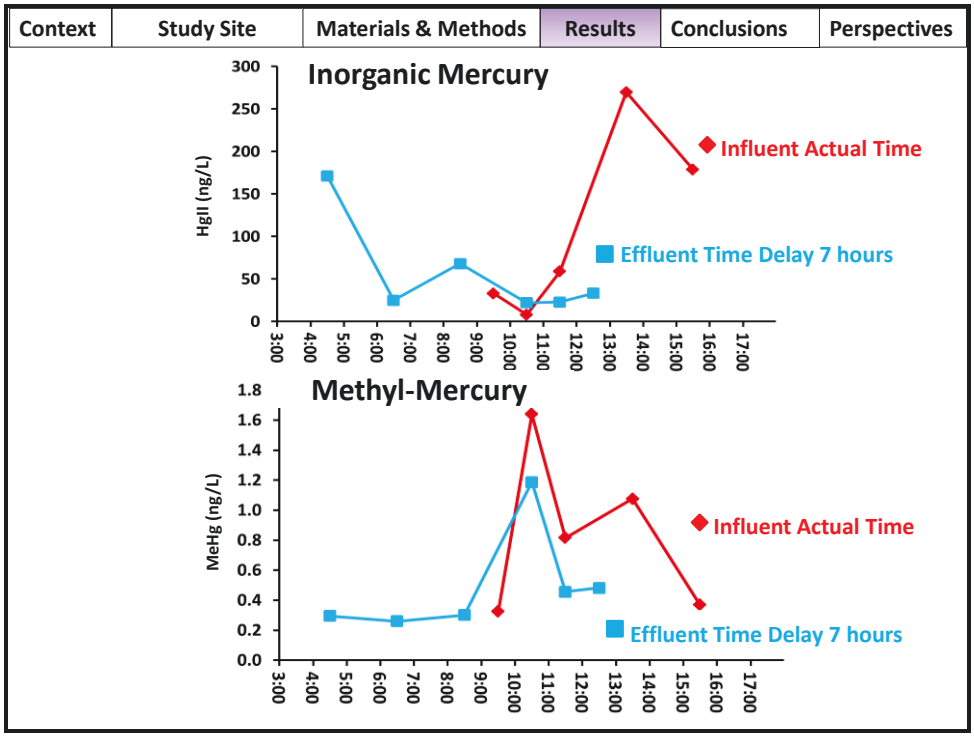


When looking at the hourly sampling during 8 hours, we see the average inorganic Hg concentrations are significantly higher than measured in October for both influent and effluent concentrations at 61 and 39 ng/L. Average Influent MeHg concentrations also increased from 0.26 ng/L to 0.8 ng/L. However effluent concentrations during both sampling events remained compariable at approximately 0.45 ng/l. The MeHg to Inorganic Hg ratios were approximately the same for influent and effluent at approximately 1%.

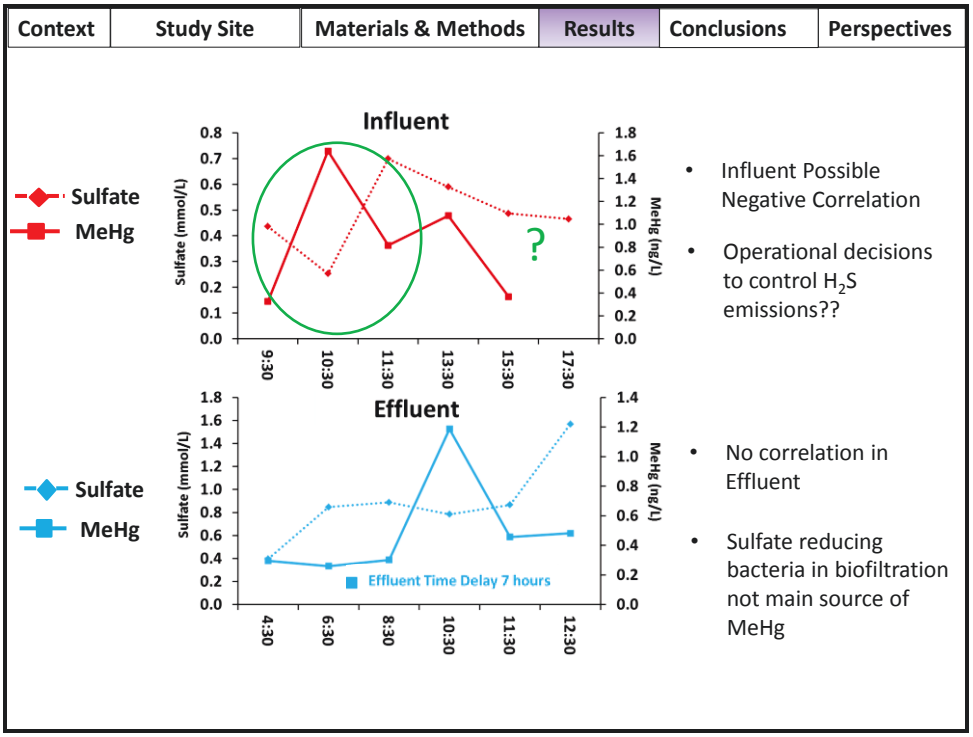
The 24-hour composite samples show much less of a difference between influent and effluent for Inorganic Hg where influent concentrations were less than average influent from the eight hours and higher for effluent. MeHg showed an increase in influent MeHg for the 24 hour composite samples and a decrease in effluent MeHg. This tendance suggests that in the bottles of influent 24 hour composite samples where there is a higher readily available carbon content and less oxygen it is possible that the microrganisms use up available air inducing an anerobic state where Methylation is more likely to occur. The opposite reaction is present in the 24 hour effluent samples which have less SPM, less organic carbon and higher % dissolved oxygen which may be the result of demethylation processes.

When looking at the instaneous concentations during the 8 hour campaign it would appear as though concentrations of both Inorganic and MeHg are higher in influent than effluent water with the exception of samples taken at approximately 3:30. This is a perfect example of problems that occur when sampling instaneously at a WWTP with delay times in the water treatment process.

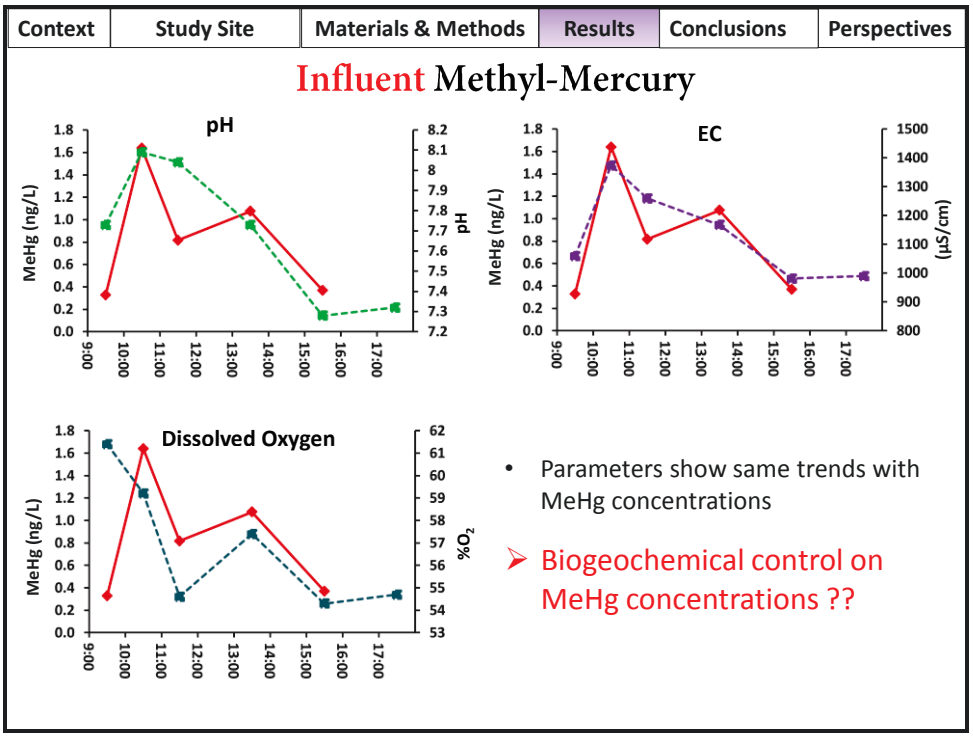
When we incorporate the 6 hr treatment time delay of the step we see that the concentration of Inorganic Hg is approximately the same with a one hour more delay in the methylation of Hg, where we see in the peak concentration that match almost perfectly at 1.2 ng/l. For MeHg, we do, however, see concentrations are relatively lower than influent in dissolved MeHg.



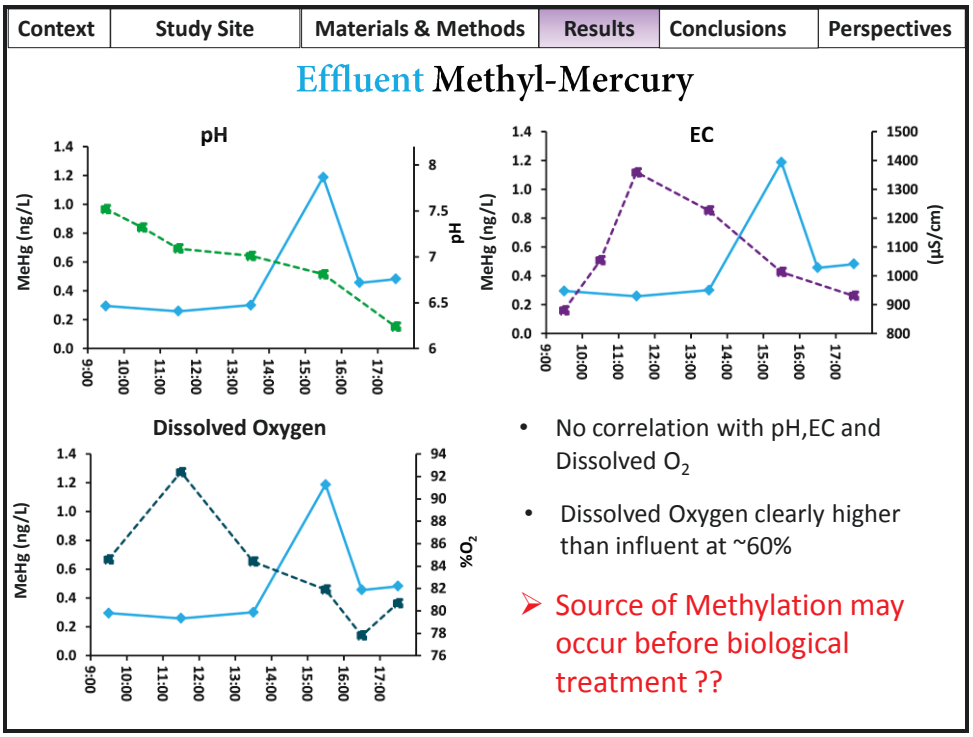
Because sulfur reducing bacteria are known to methylate mercury we looked at sulfur concentrations and what we see is that as MeHg increases we see as decrease in sulfates. When MeHg decrease we do not see the opposite reaction and this may be due to the fact that in the influent there is a problem with H_2S production and the danger it poses when sulfur levels get too high. If this is the case, the addition of products such as bleach is performed to neutralize H_2S formation. In the effluent, however, we see the trend in the opposite when MeHg decreases, we see the increase in MeHg. There are so many factors and externally induced changes occurring every hour in a normally operating wastewater treatment plant however, these trends could possible suggest that sulfur reducing bacteria are not the main source of MeHg, although they may make a contribution to Methylation processes.



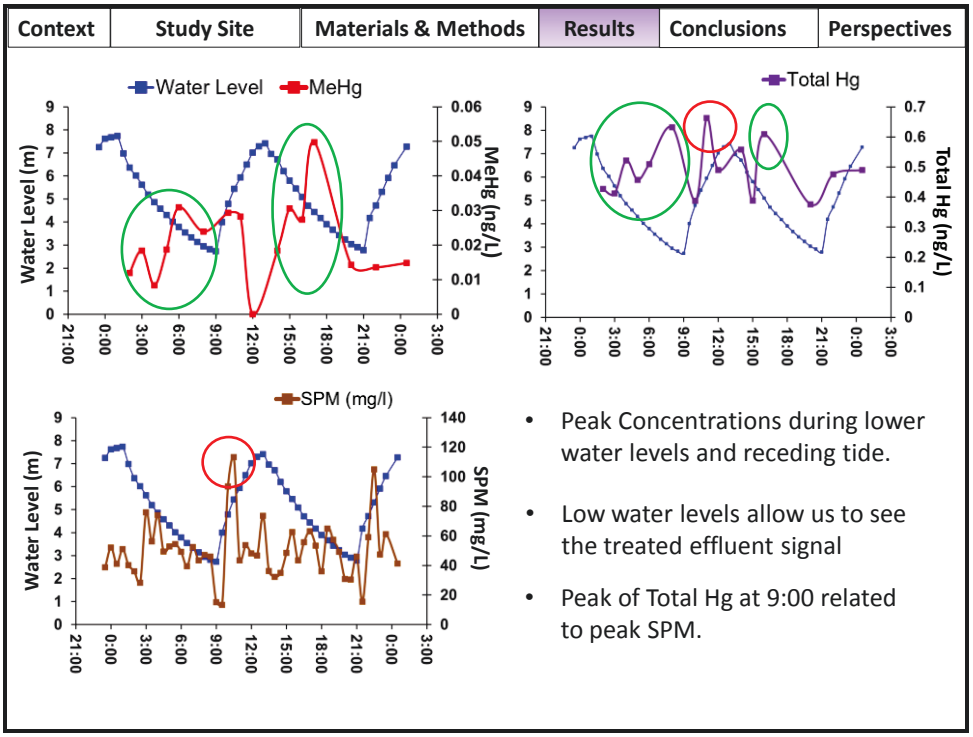
When comparing other physicochemical parameters, we see that pH in influent samples increases from 7.7 to 8.1 and then drops steadily to 7.4 following the same trends as MeHg concentrations. We see the same trends in EC increasing to approximately 1400 µs/cm then dropping steadily to 1000 µs/cm. Dissolved Oxygen decreases and increases also with MeHg concentrations with a range of approximately 54 to 62%. The decrease in all parameters could possibly be explained by very slight short showers that occured during the day of sampling although rainfall was less than 2mm.



Effluent MeHg concentrations showed relatively no correlation with ph EC or Dissolved Oxygen. Dissolved oxygen, however, increased significantly compared to the influent at approximately 90% from 60% respectively. Lack of effect in parameters that normally control the methylation of Mercury could suggest that peaks in MeHg comes from influent and priciple methylation occurs outside of the treatment plant.

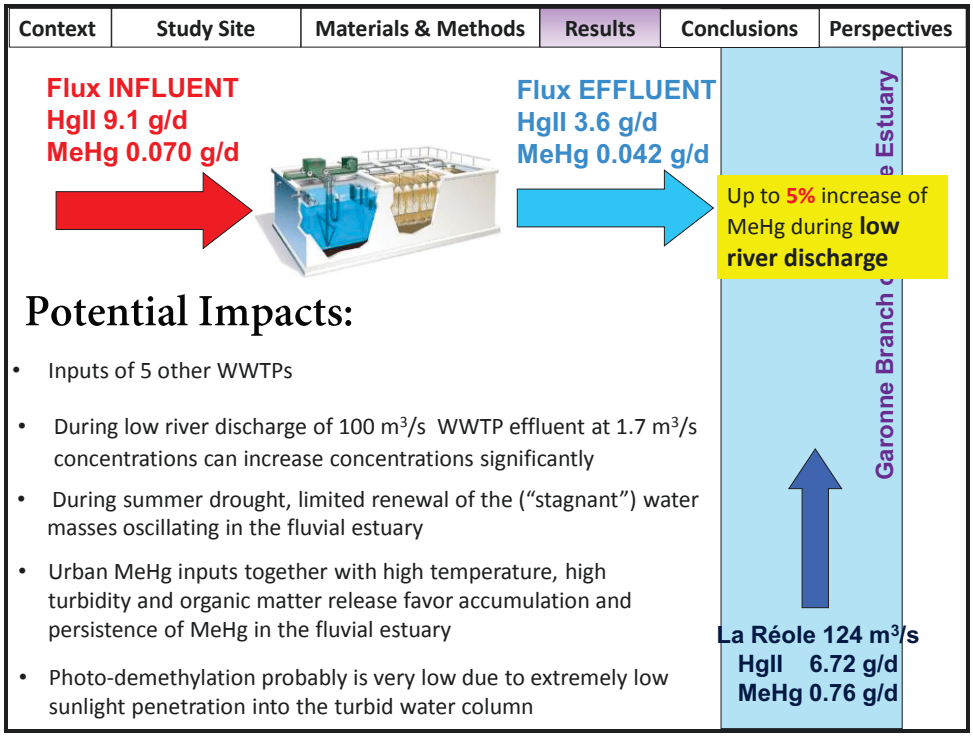


MeHg concentrations obtained in the Garonne in the vicinity of the treatment plant ranged from 0 or below detection limits to 0.05 ng/L. Peaks of approximately 0.03 to 0.05 occured during low water levels or receding tide. This could possible be a signal of the treated effluent from the treatment plant which become apparently only during low discharge situations.



Total Hg concentrations show the same increase during low water levels with the exception of the peak at 9 am during higher water levels. When comparing these values with the SPM concentrations, this peak is possibly related to particulate matter desorption while other peak values during low water levels do not follow the trends of SPM concentrations. This could be an example of the possible mixture of contributing factors to complex estuarine trace metal dynamics.

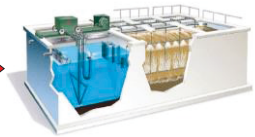
With MeHg and HgII concentrations and the daily discharge for a year we estimated the flux using a flow weighted calculation. When compared to upstream river fluxes of MeHg, we see that the wastewater treatment plant con contribute up to 5% of river fluxes. Understanding that there is another treatment plant of approximately the same size north of Clos de Hilde and 4 other treatment plants much smaller than Clos de Hilde, we can estimate the total contribution is even higher.



- In conclusion, we demonstrated that instaneous samples are not representative due to treatment lag times in treatment plants.
- Hourly sampling highly variable/ 24H Moyen sampling risks in-situ Methylation (Influent) and De-Methylation (Effluent)
- Urban effluent traceability during tide movement around Bordeaux City increases during periods of low discharge
- With constant CH_3Hg concentrations in WWTP effluent, ~1% of wastewater to the mean CH_3Hg river flux (3.2 g/d) up to 5% during low discharge period
- Future prospectives will be to continue sampling events including other Treatment plants in Bordeaux and perform isotope spiking test to calculated methylation rates in the bio-film of the biological treatment.

Context	Study Site	Materials & Methods	Results	Conclusions	Perspectives

Flux INFLUENT
HgII 9.1 g/d
MeHg 0.070 g/d



Flux EFFLUENT
HgII 3.6 g/d
MeHg 0.042 g/d

Up to **5%** increase of MeHg during **low river discharge**

Garonne Branch of the Estuary

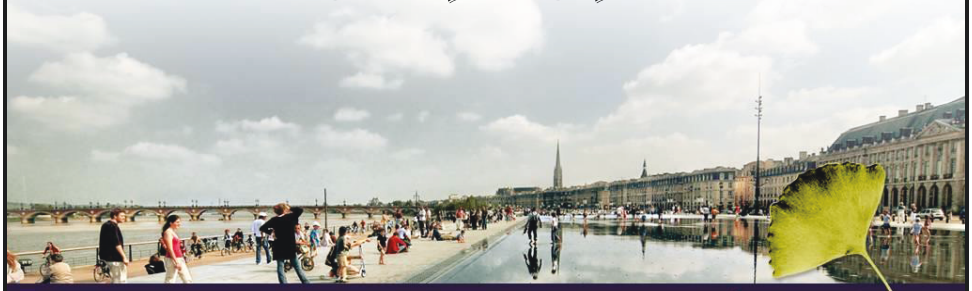
La Réole 124 m³/s
HgII 6.72 g/d
MeHg 0.76 g/d

Conclusions:

- Instantaneous sampling not representative due to treatment lag times
- Hourly sampling highly variable/ 24 hr composite sampling risks in-situ Methylation (Influent) and De-Methylation (Effluent)
- Urban effluent traceability during tide movement around Bordeaux City increases during periods of fable discharge
- With constant MeHg concentrations in WWTP effluent, ~1% of wastewater to the mean MeHg river flux up to 5% during low discharge period
- Continued sampling and isotope spiking to calculate methylation rates

ETIAGE

THANK YOU FOR YOUR ATTENTION



www.u-bordeaux1.fr

EPOC UNIVERSITÉ BORDEAUX 1 | SCIENCES TECHNOLOGIES
Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'Environnement

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX